Zur Kenntnis

der

Reaktionsprodukte zwischen primären aromatischen Hydrazinen und Senfölen.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

Friedrich-Alexanders-Universität zu Erlangen

vorgelegt von

Johannes Reinhardt

aus Baiersdorf.

ACAD. LIBRARY BIBL.

Tag der mündlichen Prüfung: 19. Juni 1906.

Erlangen 1906.

Druck der Universitäts-Buchdruckerei von E. Th. Jacob.

17

Gedruckt mit Genehmigung der hohen philosophischen Fakultät zu Erlangen.

Referent: Herr Professor Dr. O. Fischer.
Dekan: Herr Professor Dr. Fester.

Meinen lieben Eltern

in Dankbarkeit

gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41542702_0075

Theoretischer Teil.

Vor ungefähr sechs Jahren hat Marckwald in den Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft[1]) eine umfassende Untersuchung über die Addition von Senfölen an primäre aromatische Hydrazine veröffentlicht. Nachdem Marckwald schon vorher[2]) die Beobachtung gemacht hatte, dass die Vereinigung der genannten Agentien nicht immer in demselben Sinne von statten geht, glaubte er in der eingangs zitierten Arbeit an der Hand eines grossen Tatsachenmaterials nun gewisse Regeln über den Verlauf der fraglichen Reaktion aufstellen zu können. Marckwald zieht aus seinen und seiner Schüler Beobachtungen folgende Schlüsse:

I. Phenylhydrazin vereinigt sich mit Senfölen stets zu labilen Thiosemicarbaziden der Antiform, die sich durch höheres Erhitzen oder durch Kochen mit Spuren von Salzsäure in alkoholischer Lösung zur stabilen Synform umlagern.

II. Ist die Para-Stellung im Phenylhydrazin besetzt, so verhalten sie sich wie die Muttersubstanz.

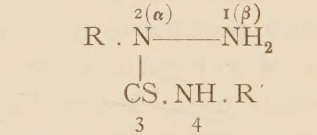
III. Bei besetzter Ortho- und Meta-Stellung entstehen nur stabile Thiosemicarbazide der Synform.

IV. Bei der Bildung dieser ist die Natur des Senföles, ob aliphatisch oder aromatisch, gleichgültig.

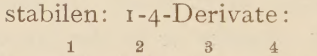
---

1) Ber. 32, 1081. — 2) Ber. 29, 2920.

Die labilen Thiosemicarbazide werden durch Vermischung von primären Hydrazinen mit Senfölen in kaltalkoholischer Lösung gebildet. Die stabilen Thiosemicarbazide entstehen stets in der Wärme. Inzwischen haben nun M. Busch und Holzmann[1]) bewiesen, dass im Gegensatz zu der Ansicht Marckwalds der Senfölrest sich im ersten Falle an das α-Stickstoffatom des Hydrazins, im letzteren Falle an das β-Stickstoff anlagert, d. h. bei den labilen Verbindungen 2-4-Dialkylthiosemicarbazide:



und bei den stabilen: 1-4-Derivate:



vorliegen.

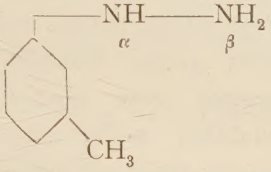
Bei der Marckwald'schen Regel fällt zunächst auf, dass die m- und o-substituierten Arylhydrazine sich verschieden von den p-Verbindungen verhalten sollen; es musste bei den sonst allgemein vorhandenen Beziehungen zwischen o- und p-Verbindungen sonderbar erscheinen, dass die m-Verbindungen gleich den Ortho- und im Gegensatz zu den Paraderivaten eine Ausnahme im Verhalten gegen Senföle machen sollten. M. Busch[2]) hat schon früher Gelegenheit genommen, auf diesen merkwürdigen Umstand bei den Marckwaldschen Untersuchungen hinzuweisen.

Auf Veranlassuug des Herrn Prof. Dr. M. Busch machte ich mich denn nochmals an die Untersuchungen der kernsubstituierten Reaktionsprodukte von primären

1) B. 34, 322. — 2) B. 37, 2318.

aromatischen Hydrazinen mit Senfölen, vor allem an die m-substituierten Verbindungen. Nach der Zusammenstellung Marckwalds[1]) ist unter den m-Derivaten noch nicht das einfachste, das m-Tolylhydrazin, in seinem Verhalten gegen Senföle untersucht.

Nach der Marckwald'schen Regel hätte man erwarten sollen, dass sich aus m-Tolylhydrazin und Senföl nur ein Körper bildet und zwar dass diesem die stabile Form zukommt, d. h. dass das Senföl nnter jeder Bedingung am β-Stickstoff angreift



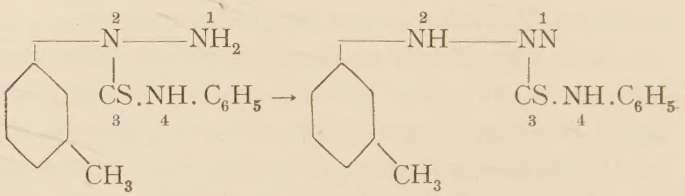
Dieser Fall trat aber nicht ein; denn als ich Senföl auf m-Tolylhydrazin, beide in Alkohol gut gekühlt, einwirken liess, erhielt ich zwei Körper, die im Schmelzpunkt um 23° differierten. Zuerst fiel die niedrigschmelzende Verbindung aus, mehr als die Hälfte der theoretischen Ausbeute. Den Rest erhielt ich beim Verdünnen der alkoholischen Mutterlauge mit H_2O und zwar zeigte dieser Teil den höheren Schmelzpunkt.

Das niedrigschmelzende Isomere, 2-4-m-Tolylphenylthiosemicarbazid, liess sich durch einfaches Umkrystallisieren aus Alkohol bei Gegenwart von Salzsäure nicht in die 1-4-Verbindung umlagern. Es verhält sich hierin also abweichend von den gewöhnlichen Thiosemicarbaziden. Diese Abweichungen zeigen, wie wir später sehen werden, die von mir untersuchten

---

1) B. 32, 1084.

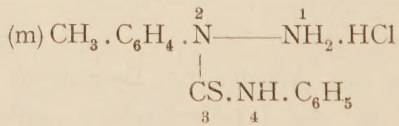
Verbindungen der m-Reihe fast alle. Erst ein vorsichtiges Erhitzen der Substanz über den Schmelzpunkt hinaus bewirkte die Umlagerung zur 1-4-Verbindung:



Dass in dem niedrigschmelzenden Körper tatsächlich die α-Verbindung vorlag, zeigte sich zunächst in dem Verhalten gegen Benzaldehyd [1]), der bei Wasserbadtemperatur eine Kondensation eingeht, während die stabilen β-Verbindungen unter den gleichen Bedingungen nicht mit Benzaldehyd reagieren, hier findet eine Vereinigung der Komponenten nur bei hoher Temperatur unter gleichzeitigem Austritt von H_2O statt.

Mit Phosgen lieferte die 2-4-Verbindung in charakteristischer Weise ein alkalilösliches Produkt.

Ferner erweist sich das niedrig schmelzende Isomere auch durch seinen basischen Charakter als 2-4-Verbindung [2]). Die 1-4-Derivate sind indifferent gegen Säuren.

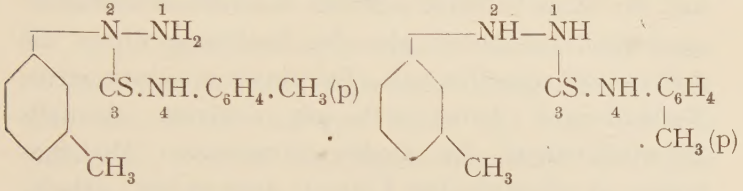


m-Tolylhydrazin habe ich ferner noch mit einigen substituierten Phenylsenfölen kombiniert. So erhielt ich auch mit p-Tolylsenföl zwei Isomere,

---

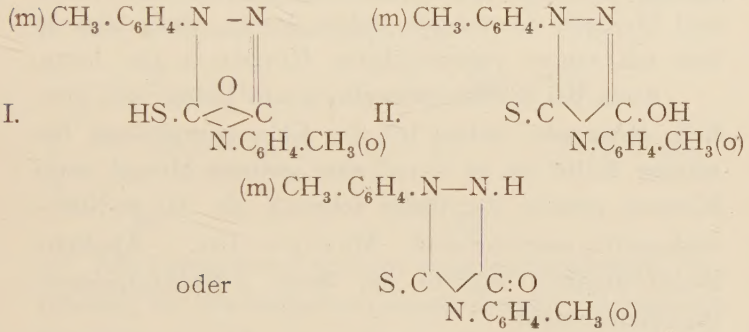
1) B. 34, 324. — B. 34, 322.

von denen das niedrigschmelzende sich als 2-Metatolyl-4-Paratolylthiosemicarbazid erwies, indem es sich mit m-Nitrobenzaldehyd im Wasserbad kondensierte.



Ferner bildet m-Tolylhydrazin mit o-Tolylsenföl ein 2-Metatolyl-4-Orthotolylthiosemicarbazid, das in ätherischer Lösung mit alkoholischer Salzsäure ein Chlorhydrat gab.

Bei der Einwirkung von Phosgen entstand ein alkalilösliches Produkt:



Hier sei gleich erwähnt, dass ich die niedrigschmelzenden Körper von m-Tolylhydrazin und den aromatischen Senfölen auch aus Eisessig erhielt; eine Methode, der ich mich bei der Herstellung der nun folgenden 2-4-Verbindungen bedient habe, und die ich an dieser Stelle beschreiben werde.

Mit Methylensenföl reagiert m-Tolylhydrazin überhaupt nur langsam, und es liess sich die labile Form aus Alkohol gar nicht darstellen.

Bei den jetzt folgenden Untersuchungen griff ich auf die Verbindungen der m-Reihe zurück, die Marckwald[1]) bereits in seiner Tabelle angeführt hat und für nicht befähigt erklärt, 2-4-Thiosemicarbazide zu bilden, bei denen also der Senfölrest direkt am β-Stickstoff angreifen soll. Bei diesen m-substituierten Verbindungen boten sich mir zunächst ebenfalls Schwierigkeiten, die niedrigschmelzenden Modifikationen in alkoholischer Lösung darzustellen, scheinbar wanderte der Senfölrest trotz kräftiger Kühlung nicht an das α-Stickstoffatom. Ich bekam auf diese Art z. B. aus m-Bromphenylhydrazin und Phenylsenföl einen Körper, dessen Schmelzpunkt zwar niedriger war als der des bekannten hochschmelzenden Produktes; allein sein Verhalten gegen Benzaldehyd und Phosgen überzeugte mich davon, dass man es hier mit einem verunreinigten Körper zu tun hatte.

Auch bei m-Nitrophenylhydrazin boten sich ähnliche Resultate, indem ich aus Chloroformlösung bei starker Kälte bis zu -10^0 eine geringe Menge eines Körpers erhielt, der tiefer schmolz als das m-Nitrodiphenylthiosemicarbazid Marckwalds. Ähnliche Beobachtungen machte ich beim β-Naphtylphenylthiosemicarbazid.

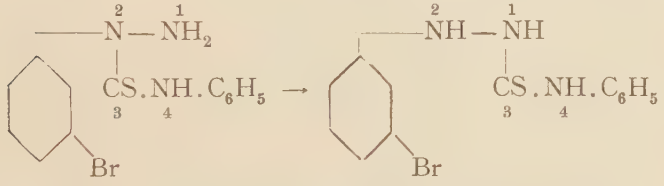
Von der Überlegung ausgehend, dass bei Salzbildung wahrscheinlich der β-Stickstoff der Hydrazine als der stärker basische in die fünfwertige Form übergehen wird und durch diese Veränderung seines Charakters wohl weniger befähigt sein dürfte, Senföle zu addieren, habe ich in der Folge die Hydrazine in Form ihrer Acetate in die Reaktion eingeführt. Tatsächlich entsprach der Erfolg meinen Erwartungen.

1) B. 32, 1084.

Ich verfuhr im allgemeinen folgendermassen: Das Hydrazin wurde mit mehreren Tropfen Alkohol versetzt, dann in Eisessig gelöst und darauf das Senföl ebenfalls in Alkohol hinzugegeben.

2-4-Diphenylthiosemicarbazid entsteht auf diese Weise selbst bei einer Temperatur von ungefähr 50—60°. Die m-Derivate dagegen kühlt man der Vorsicht halber ab, obwohl bei Zimmertemperatur auch hier durchwegs die Bildung der 2-4-Verbindung stattfindet, selbst bei Körpern der o-Reihe, wie wir später sehen werden.

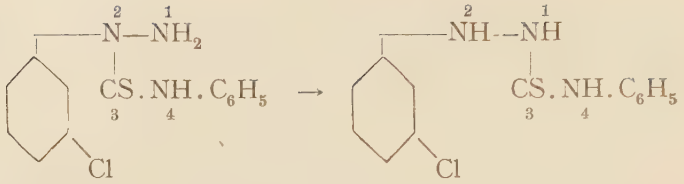
So konnte ich denn nach der neuen Methode ohne Mühe das niedrigschmelzende 2-4-m-Bromdiphenylthiosemicarbazid fassen, das sich analog dem m-Tolylphenylthiosemicarbazid erst beim Schmelzen in sein Isomeres überführen lässt:



Mit Benzaldehyd gibt die niedrigschmelzende Verbindung bei Wasserbadtemperatur die charakteristische Kondensation der 2-4-Thiosemicarbazide, und mit Phosgen entsteht ein alkalilösliches Produkt.

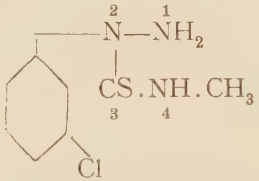
Methylsenföl scheint nicht die Neigung zu besitzen, bei m-Bromphenylhydrazin an das α-Stickstoffatom zu wandern.

Das von mir erhaltene 2-4-m-Chlordiphenylthiosemicarbazid liess sich auffallend leicht, d. h. schon durch kurzes Kochen mit Alkohol in das höherschmelzende Isomere umwandeln;



ein Fall, der selbst bei 2-4-Diphenylthiosemicarbazid nicht in so glatter Weise eintritt, sondern erst durch Spuren von Salzsäure. Mit Benzaldehyd kondensierte m-Chlordiphenylthiosemicarbazid schon bei 100°, und mit Phosgen gab es einen alkalilöslichen Körper.

Mit Methylsenföl und m-Chlorphenylhydrazin konnte man auch ein niedrigschmelzendes Thiosemicarbazid fassen. Und zwar verlief hiebei die Reaktion normal, indem zuerst die schwerer lösliche β-Verbindung und darnach die leichter lösliche α-Verbindung zum Vorschein kam:



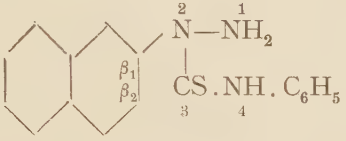
Diese niedrigschmelzende Verbindung gibt mit m-Nitrobenzaldehyd ein Kondensationsprodukt.

Dixon[1]) hatte s. Z. aus β-Naphtylhydrazin und Phenylsenföl einen Körper vom S.-P. 184—184 $^1/_2{}^0$ erhalten. Da Freund[2]) und Marckwald[3]) einen solchen nicht fassen konnten, sondern ein bei 201—202° schmelzendes Produkt fanden, vermuteten sie, dass Dixons Körper verunreinigt sei. Doch gaben sie zu, es könne hier eine äusserst labile Verbindung

1) Journal of the chemical society 61, 1020.

2) B. 24, 4180. — 3) B. 32, 1086.

vorliegen. Wir beschäftigten uns deshalb nochmals mit β-Naphtylhydrazin und erhielten aus Eisessig ein 2-4-β-Naphtyl-phenylthiosemicarbazid von demselben Schmelzpunkt wie Dixons Körpers (185°). Nach den obigen Ausführungen war zu erwarten, dass hier eine Umlagerung leicht von statten gehe. Allein es gelang nicht, dasselbe unter den bekannten Bedingungen umzulagern, da beim Erhitzen über den Schmelzpunkt der Körper sich unter Aufschäumen zersetzte:



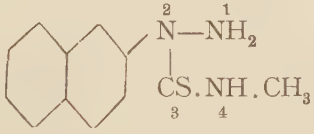
Zwar vermochte man durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Essigester einen höheren Schmelzpunkt zu bekommen. Aber den Schmelzpunkt der 1-4-Verbindung konnte man nicht erreichen.

Mit Benzaldehyd kondensierte die 2-4-Verbindung nach einiger Zeit bei 100°:

$$C_{10}H_7.N(2)-N(1)=CH.C_6H_5$$
$$|$$
$$CS(3).NH(4).C_6H_5$$

Das Verhalten gegen Phosgen charakterisierte den Körper als eine 2-4-Verbindung.

Hier hatten wir auch mit Methylsenföl den Erfolg, einen niedrigschmelzenden Körper zu bekommen:

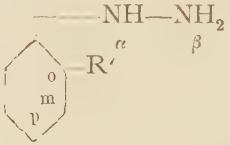


Unsere weiteren Untersuchungen in der m-Reihe,

mit m-Nitrophenylhydrazin und Phenylsenföl, führten ebenfalls zu positiven Resultaten.

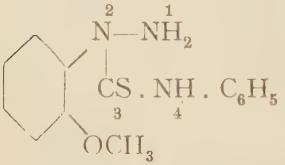
Bei den nachfolgenden Untersuchungen ging ich von orthosubstituierten Phenylhydrazinen aus, bei denen am ersten eine sterische Beeinflussung des α-N zu erwarten war derart, dass dieses Atom der Additionsreaktion mit Senfölen sich weniger geneigt zeigte. Allein ich konnte auch hier die Beobachtung machen, dass wenigstens bei Gegenwart von Eisessig die von mir untersuchten Orthoderivate 2-4-Thiosemicarbazide liefern. Der o-Substituent wirkt also scheinbar auf die Bildung der α-Thiosemicarbazide nicht so behindernd ein als Marckwald früher angenommen hatte.

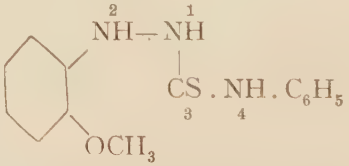
Meist lassen sich die Orthoderivate



sehr schwer in ihre Isomeren überführen.

Nur das 2-4-o-Anisidinphenylthiosemicarbazid verhielt sich bei der Umlagerung wie ein Thiosemicarbazid des Phenylhydrazins; d. h. es liess sich in alkoholischer Lösung durch Kochen mit Spuren von Salzsäure in das hochschmelzende Isomere überführen:





Mit Phosgen erhielt ich eigentümlicherweise kein alkalösliches Produkt; dagegen resultierte mit m-Nitrobenzaldehyd beim Erwärmen im Wasserbad ein Kondensationsprodukt.

Mit Methylsenföl konnten wir nur einen Körper fassen, der als 1-4-o-Anisidinmethylthiosemicarbazid sich erkennen liess.

Aus o-Tolylhydrazin und Phenylsenföl erhielt ich einen Körper, der sich beim Schmelzen zum grossen Teil zersetzte. Nur eine Spur krystallisierten Körpers konnte isoliert werden, der sich als höherschmelzendes Isomere erwies.

Die Phosgen-Reaktion lieferte einen alkalilöslichen Körper.

α-Naphtylhydrazin, das ich nochmals zur Untersuchung heranzog, förderte mit Phenylsenföl Resultate zu Tage, die mit den von Marckwald[1]) und Freund[2]) beschriebenen nicht ganz überein stimmen. Ein von mir bei 138° erhaltenen Körper konnte in ein höherschmelzendes Isomere überhaupt nicht umgelagert werden. Mit Benzaldehyd kondensierte diese Verbindung nicht und mit Phosgen war kein alkalilösliches Produkt zu fassen.

α-Naphtylhydrazin und p-Tolylsenföl gaben nur den hochschmelzenden Körper; das α-Naphtylhydrazin scheint also in seinem Verhalten gegen Senföle eine Ausnahme zu machen.

Die p-substituierten primären aromatischen Hydrazine boten schon von Anfang an keine Schwierigkeiten bei der Herstellung von 2-4-Thiosemicarbaziden. Der Senfölrest lagerte sich hier sofort an die α-Stellung an, wenn in alkoholischer Lösung unter Eiskühlung gearbeitet wurde. Bei Gegenwart von Eisessig bekommt man auch bei Zimmertemperatur nur die 2-4-Verbindungen.

---

1) B. 32, 1086. — B. 24, 4190.

Untersucht wurde p-Tolylhydrazin, das mit Phenylsenföl ein 2-4-Thiosemicarbazid lieferte. Die Phosgen-Reaktion auf diese Verbindung angewandt, gab einen alkalilöslichen Körper.

Ebenso konnte bei p-Bromphenylhydrazin und Phenylsenföl die Bildung von 2-4-m-Bromdiphenylthiosemicarbazid beobachtet werden. Phosgen gab auch hier ein alkalilösliches Produkt.

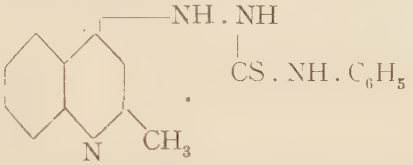
Ich will an dieser Stelle gleich erwähnen, dass meinen Erfahrungen gemäss im allgemeinen die Senföle der aromatischen Reihe leichter zur Bildung der α-Thiosemicarbazide neigen als die aliphatischen. Wenigstens beobachtete man dies bei den Verbindungen der m- und o-Reihe. In diesen Fällen tritt Methylsenföl, wenn überhaupt, schwer an den α-Stickstoff heran.

Einige Versuche mit den Naphtylsenfölen und Phenylhydrazin ergaben keine anormalen Erscheinungen.

Nur liess sich aus Phenylhydrazin und α-Naphtylsenföl ein Körper, der kein Kondensationsprodukt mit Benzaldehyd gab, gewinnen; da derselbe jedoch in ein höher schmelzendes Isomere überzuführen ist und mit $COCl_2$ eine alkalilösliche Verbindung liefert, so zweifle ich nicht, dass tatsächlich in der fraglichen Substanz eine 2-4-Verbindung vorliegt.

Als wir auch aus der Chinolinreihe einen Körper zur Untersuchung heranzogen, das γ-Chinaldin-Hydrazin, bemerkten wir, dass mit Phenylsenföl sowohl aus Alkohol wie aus Eisessig unter Kühlung ein Körper erhalten wurde, der ein sonderbares, von den Thiosemicarbaziden abweichendes Verhalten an den Tag legte. Er schmolz höher als das von

Marckwald[1]) beschriebene γ-Chinaldinphenylthiosemicarbazid und beim Kochen dieses Körpers in alkoholischer Lösung resultierte das 1-4-γ-Chinaldinphenylthiosemicarbazid von Marckwald[2]):



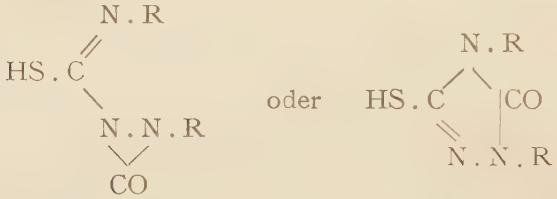
Dabei machte sich die Entwicklung von Schwefelwasserstoff bemerkbar, und man bekam ungefähr die Hälfte der ursprünglich angewandten Verbindung zurück.

Die nähere Untersuchung des ersterwähnten Produktes lehrte, dass dieses Wasser aller Wahrscheinlichkeit nach als Krystallwasser enthalten sei. Die Umwandlung in die Marckwald'sche Verbindung ist dann auf Bildung der wasserfreien Modifikation zurückzuführen. Da beide Verbindungen weder mit Benzaldehyd in Reaktion treten noch mit $COCl_2$ ein alkalilösliches Produkt liefern, so muss man schliessen, dass im vorliegenden Falle das 2-4-Thiosemicarbazid tatsächlich nicht gebildet wurde. Die Basizität der Marckwald'schen Verbindung — sie bildet ein Chlorhydrat — kann hier, wo es sich um ein Chinolinderivat handelt, natürlich nicht auffallen, beziehungsweise nicht für das Vorliegen eines 2-4-Thiosemicarbazids sprechen.

Im Vorhergehenden ist mehrfach darauf hingewiesen worden, dass die Dialkylthiosemicarbazide der labilen niedrigschmelzenden Form dadurch gekenn-

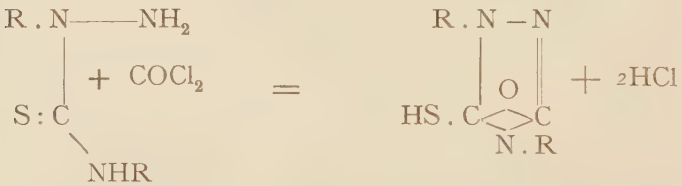
1) B. 33, 1899. — 2) B. 33, 1899.

zeichnet sind, dass sie mit Phosgen alkalilösliche Kondensationsprodukte liefern. Marckwald[1]), der zuerst diese Beobachtung machte, nahm s. Z. auf Grund seiner Auffassung von der Natur der labilen Thiosemicarbazide an, dass hier Verbindungen von folgender Konstitution:



also Dialkylimidobiazonyl-μ-merkaptane vorlägen.

Nun haben späterhin Busch und Holzmann[2]) jedoch den Nachweis erbracht, dass die fraglichen Verbindungen sich nur folgendermassen aufbauen können:

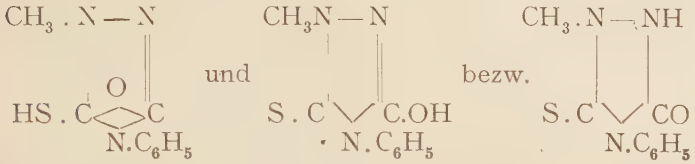


bei diesen Endoxytriazolthiolen jedoch Tautomerie obwaltet, die in folgenden Formeln zum Ausdruck kommt:

Marckwald[3]) hatte schon beim 2-4-Methylphenylthiosemicarbazid zwei isomere alkalilösliche

1) B. 25, 3110. — 2) B. 34, 326. — 3) B. 29, 2924.

Verbindungen erhalten und Busch[1]) konnte späterhin zeigen, dass es hierbei sich um die beiden desmotropen Formen:



handelt.

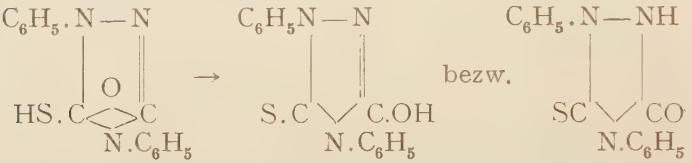
Da Marckwald und seine Schüler trotz ihrer umfangreichen Untersuchungen bisher in keinem andern Falle zwei verschiedene Formen beobachtet hatten, so wurde s. Zt.[2]) angenommen, dass nur bei obigem Methylphenylthiosemicarbazid beziehungsweise bei den Alphylarylthiosemicarbaziden die Bedingungen zur Fixierung dieser Isomeren günstig lägen; zeichnete sich doch auch das 2-4-Methylphenylthiosemicarbazid im Gegensatz zu allen anderen 2-4-Verbindungen durch eine so auffallende Beständigkeit aus, dass es bisher überhaupt nicht gelungen ist, dasselbe in die 1-4-Verbindung umzulagern.

Bei meinen ausgedehnten Untersuchungen über die Thiosemicarbazide habe ich nun die interessante Beobachtung gemacht, dass es tatsächlich unter geeigneten Bedingungen in fast allen Fällen gelingt, der desmotropen Formen, Endoxytriazolthiol und Thiourazol, habhaft zu werden. Als die labile Form erwies sich die des Endoxytriazolthiols; sie ist nur dadurch zu fassen, dass man die Säure aus der alkalischen Lösung vorsichtig unter guter Kühlung fällt. Die Umwandlung in das Urazol (Triazolon) geht so ausserordentlich leicht vor sich, dass ein Umkrystalli-

1) B. 35, 974. — 2) B. 37, 2334.

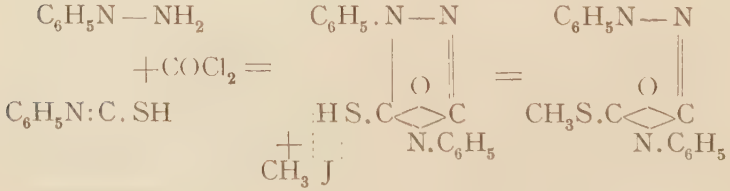
sieren nur unter bestimmten Vorsichtsmassregeln gelingt; bereits in mässig warmer alkoholischer Lösung ist die Thiolform schon nicht mehr haltbar.

Um nun über das Verhalten dieser Triazolabkömmlinge genauere Kenntnis zu erlangen, ging ich von dem einfachsten Repräsentanten, dem 2-4-Diphenylthiosemicarbazid aus, das mittels Phosgen zum Diphenylthiol-endoxyltriazol und von diesem zum Diphenyl-thiourazol führt. Diese



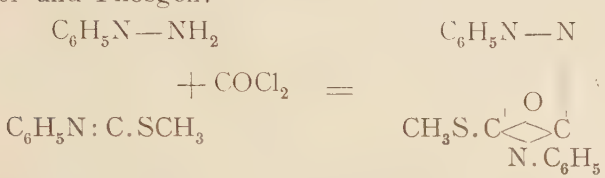
beiden Verbindungen lassen sich unter den angedeuteten Bedingungen ohne besondere Schwierigkeit in grösserer Menge herstellen.

Seiner Zeit schon hatten Marckwald und seine Schüler[1]) das Diphenylthiourazol in Chloroformlösung mit Jodmethyl behandelt, hatten aber dabei keinen Methyläther, sondern ein jodwasserstoffsaures Salz erhalten. Als dann später Marckwald[2]) und ferner M. Busch und Holzmann[3]) sich weiter damit beschäftigten, konnten beide einen Methyläther finden, der die CH_3-Gruppe am Schwefel trug. Marckwald erhielt ihn aus α-Diphenylthiosemicarbazid, Phosgen und Jodmethyl:

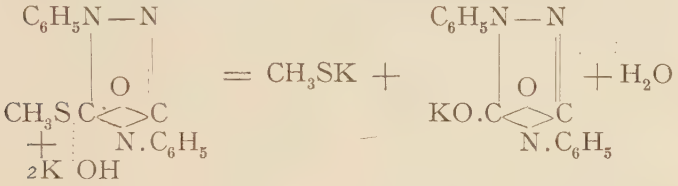


1) B. 25, 3098. — 2) B. 34, 320. — 3) B. 34, 340.

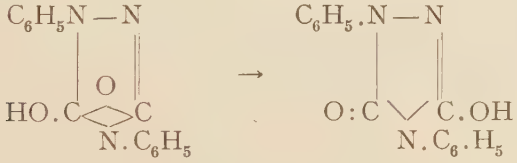
M. Busch und Holzmann aus dem α-Methyläther und Phosgen:



Bei gelindem Erwärmen auf dem Wasserbad mit Kalilauge spaltete dieser Schwefel in Form von Merkaptan ab.

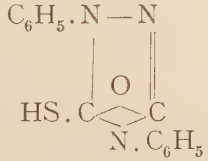


Dabei entstand das Kaliumsalz der Hydroxylverbindung, das mit Salzsäure Diphenylurazol gab:



vom S.-P. 161—162°.

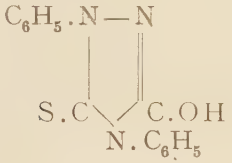
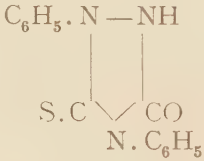
M. Busch[1]) hat nun bei seinen weiteren Untersuchungen feststellen können, dass Diphenylthiourazol:



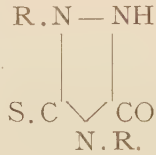
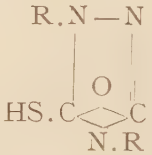
beim Methylieren die CH_3-Gruppe am Schwefel aufnehme. Es zeigte aber Diphenylthiourazol (I) nicht

1) B. 35, 973.

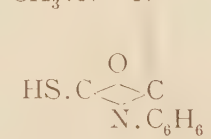
die Eigenschaft der Disulfidbildung, die für Merkaptane so charakteristisch ist. Dass beim Diphenylthiourazol II:

II.  bezw. 

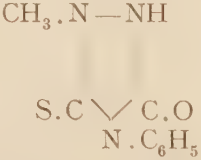
keine Disulfidbildung stattfinde, war zu erwarten. Wenn nun II beim Methylieren doch einen Thioäther bildete, so konnte das nur durch eine Umlagerung folgenderweise zu erklären sein:

II.  → I. 

Obgleich Marckwald und Sedlaczek[1]) s. Z. bei einem anderen Körper, nämlich bei dem Methylphenylthiolendoxyurazol:



Disulfidbildung bei gelinder Oxydation beobachten konnten, bei Methylphenylthiourazol:

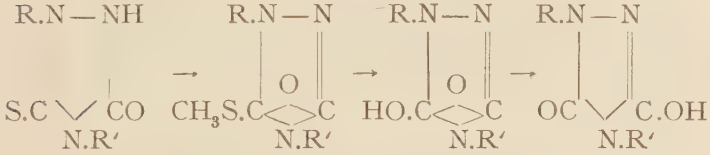


aber nicht, so vermochten sie beim Methylieren der hochschmelzenden Substanz doch kein krystallinisches Produkt zu fassen.

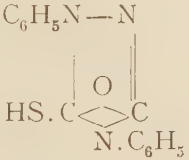
1) B. 29, 2926.

Als M. Busch und Walter[1]) diesen Versuch wiederholten, erhielten sie in methylalkoholischer Lösung, im geschlossenen Rohr auf 100° erhitzt, unter Merkaptanentwicklung ein schwefelfreies Produkt von 1-Methyl-4-phenylurazol.

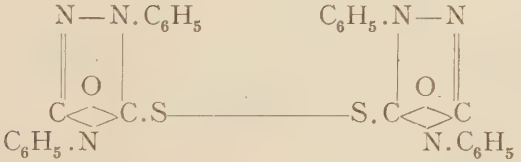
Ein ähnliches Resultat mit 1-Phenyl-4-methylthiourazol erhielten später M. Busch und E. Opfermann[2]), indem beim Methylieren auch hier die Methylgruppe als Merkaptan abgespalten wurde und 1-Phenyl-4-methylurazol resultierte. Sie legten diesen Vorgang dahin aus, dass das Thiourazol als Endoxytriazol methyliert und dieser Thioäther durch hydolytische Spaltung in das Urazol übergeführt werde:



Bei meiner Untersuchung prüfte ich nun die Diphenylthiourazole auf ihr Verhalten gegen Jod und kam dabei zu dem Resultate, dass Diphenylthiolendoxytriazol:



in alkalischer Lösung bei Gegenwart von Jod ein Disulfid bildet:

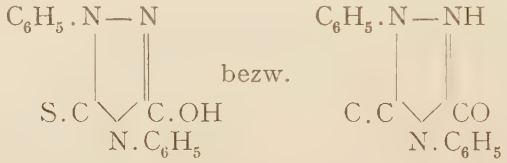


das ich aber krystallinisch nicht fassen konnte.

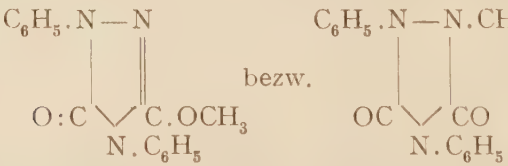
---

1) B. 35, 973. — 2) B. 37, 2337.

Diphenyl-thiourazol verhielt sich in alkalischer Lösung Jod gegenüber anders. Hier wurde Jod von dem Körper zum Teil addiert, zum Teil blieb er unverändert als Urazol und kam als solches beim Ansäuern wieder zum Vorschein. Die Verbindung gibt sich in vorliegender Rolle jedenfalls nicht als Merkaptan zu erkennen entsprechend der angenommenen Konstitution:



Die beiden Isomeren bilden verschiedene Natriumsalze. Ich hoffte nun von diesen mittels Halogenalkyl leichter zu verschiedenen Methyläthern kommen zu können. Die Einwirkung von Jodmethyl ging aber in beiden Fällen nicht so glatt von statten als ich erwartete. Ich musste schliesslich im eingeschlossenen Rohre auf 100° einige Zeit erhitzen. Die dabei resultierenden Körper hatten aber ihren Schwefel in Form von Merkaptan abgegeben, eine Beobachtung, die, wie oben erwähnt, bereits M. Busch und E. Opfermann[1]) beim 1-Phenyl-4-methylthiourazol machten; ich erhielt aber dabei das Methoxydiphenyltriazolon[2]):



Die hydrolytische Spaltung, die bei der hohen Temperatur eintrat, erklärt diesen Vorgang.

1) B. 37, 2337. — 2) B. 34, 2331. — 3) B. 35, 1565.

Die beiden Diphenylthiourazole in alkalischer Lösung zu benzoylieren gelang nicht, da beim Ansäuern immer wieder Rückbildung stattfand. Schliesslich hatte ich Erfolg dabei mit den Thiourazolen in Pyridinlösung, wobei Diphenyl-thiol-endoxytriazol ein ziemlich beständiges Benzoylderivat bildete, das auffallend beständig gegen Alkalien sich erwies. Das Diphenylthiourazol scheint mit Benzoylchlorid schwerer zu reagieren, da nebenbei immer unverändertes Thiourazol zurückbleibt. Es lässt sich dieses Benzoylderivat leicht verseifen und daraus wieder das hochschmelzende Diphenylthiourazol gewinnen.

Da vor einiger Zeit Gräbe und Ullmann[1]) bei der Esterbildung mit Dimethylsulfat günstige Resultate erhielten, nahm ich die Methylierung an den beiden Diphenylthiourazolen mit Dimethylsulfat vor. Ich kam dabei zu dem Ergebniss, dass das niedrig schmelzende Thiourazol ein öliges, nicht krystallisierbares Produkt hinterliess; während das hochschmelzende Thiourazol in geringer Menge einen Körper lieferte, der schwefelfrei war.

Auf die beiden Natrium-Salze dagegen wirkte Dimethylsulfat sehr heftig ein; es musste die Reaktion daher durch Kühlung gemässigt werden. Auch hier gab das niedrigschmelzende Produkt ein Öl.

Vom hochschmelzenden Natriumsalz wurde ein Produkt ermittelt, das sich als schweifelfrei und das mit dem bereits früher erhaltenen Methyldiphenyltriazolon[2]) identisch war. Es hatte also Dimethylsulfat zum Teil trotz der Abkühlung so heftig eingewirkt, dass der Schwefel eliminiert wurde. Ein

---

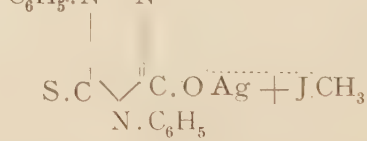
1) Annalen 340 (2) 244. — 2) B. 34, 2331.

Teil von Dimethylsulfat, der auch am Schwefel angegriffen hatte, lieferte einen Thioäther, der bekanntermassen schon früher von M. Busch[1]) und von Marckwald[2]) aufgefunden worden ist.

Dass eigentümlicher Weise auch das hochschmelzende Produkt bei der Einwirkung von Dimethylsulfat Methylmerkaptan entwickelte, und dass die CH_3-Gruppe am Schwefel in Reaktion trat, kann nur darauf zurückzuführen sein, dass während der heftigen Einwirkung von Dimethylsulfat das Diphenylthiourazol in das leichter zu methylierende Diphenylendoxylthioltriazol sich umlagerte, ein Verhalten, das M. Busch[3]) bereits früher zur Sprache brachte.

Zur weiteren Auffindung der Methyläther hatte ich fernerhin die Silbersalze beider Diphenylthiourazole dargestellt und trocken Jodmethyl darauf einwirken lassen. Das Diphenylthiol-endoxytriazol lieferte abermals ein sehr schwer krystallisierbares Öl.

Bei dem hochschmelzenden Diphenylthiourazol hatte die Einwirkung von JCH_3 in der zu erwartenden Weise stattgefunden, indem das Silbersalz:

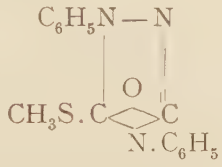


die Methylgruppe von JCH_3 an Sauerstoff aufnahm, und der Schwefel bei dieser Reaktion unbehelligt blieb.

Dieselben Resultate, aber mit besserer Ausbeute, erhielt ich, als ich die noch feuchten Silbersalze in

1) B. 34, 320. — 2) B. 25, 3098. — 3) B. 35, 973.

nicht zu viel Alkohol suspendierte und darauf Jodmethyl einwirken liess. Da neben dem erwarteten Methyläther der hochschmelzenden Verbindung sich aber ein Produkt bildete, das Merkaptan entwickelte und mit dem Thioäther aus dem Diphenylthiolendoxytriazol identisch war, so muss hier JCH_3 teilweise am Schwefel in Reaktion getreten sein. Es liegt die Wahrscheinlichkeit nahe, dass schon bei der Salzbildung das Silber zum Teil an Schwefel herangetreten ist, d. h. dass sich, wie bereits früher erwähnt, Diphenylthiourazol zur Salzbildung in die reaktionsfähigere Form, in das Diphenylthiolendoxytriazol, umgelagert hat. Den Thiomethyläther des Diphenylthiolendoxytriazols bekam ich bei diesem Vorgang in ganz reiner Form vom Schmelzpunkt 196°:



Aus der vorliegenden Untersuchung geht hervor, dass bei den primären Hydrazinen der Angriffspunkt für Senföle durchweg am α-Stickstoff liegt, während bei Isocyanaten bisher in keinem einzigen Falle ein analoges Verhalten beobachtet werden konnte. Bei der grossen Rolle, welche die Hydrazine in der organischen Chemie spielen, ist es aber unbedingt wünschenswert, dass wir eine nähere Kenntnis von der Funktion der beiden Stickstoff-Atome anderen Agentien gegenüber bekommen. Wie weit diese fehlt, zeigt sich deutlich daran, dass wir z. B. noch keinen

Anhaltspunkt für das eben erwähnte verschiedene Verhalten der Senföle und Isocyanate besitzen.

Von diesem Gesichtspunkte aus habe ich noch eine Reaktion des Hydrazins, das Verhalten gegen Methylisoformanilid, näher zu erforschen gesucht, umsomehr, als die bisherigen Literatur-Angaben über die Natur der Reaktionsprodukte Zweifel liessen.

Bei der Einwirkung von Methendiphenylamidin auf Phenylhydrazin entsteht nach Walther[1]) eine Verbindung vom S.-P. 106—108°, die sehr empfindlich ist und sich beim Schmelzen unter Abgabe von Gasen orangerot färbt. Zwingenberger und Walther[2]) erhielten später aus denselben Reagentien bei 100° einen Körper, der bei 90—91° schmolz und Methenyldiphenylhydrazin:

$$C_6H_5NH - N = CH . NH . C_6H_5$$

genannt wurde. Er hält sich selbst im evakuierten Exsikkator nicht lange.

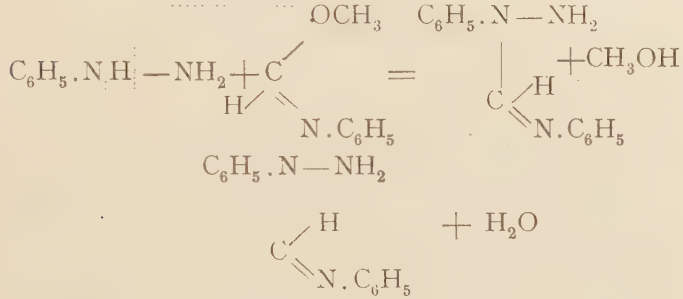
F. B. Dains[3]) konnte aus Phenylhydrazin mit Sesquichlorid in Benzol neben dem Hauptprodukt Formazylwasserstoff geringe Mengen eines Körpers vom reinen S.-P. 114° bekommen, der identisch mit der oben erwähnten von Walther erhaltenen Verbindung vom S.-P. 106—108° war.

Aus Phenylhydrazin und Methylisoformanilid wurde später[4]) ein Produkt, in Alkohol gereinigt, vom S.-P. 109—109 1/2° erhalten. Auch dieser war sehr unbeständig und verharzte im Vakuum.

Ich nahm deshalb dieses Gebiet nochmals auf und bekam aus verschiedenen Lösungsmitteln einen gleich-

1) J. pr. 53, 470. — 2) J. pr. 57, 223. — 3) B. 35, 2496. — 4) B. 36, 2481.

artigen Körper, der aus Alkohol durch zweimaliges Reinigen am reinsten erhalten wurde und so lange Zeit beständig war. Nach meinen Analysen muss ich annehmen, dass er mit 1 Molekül Wasser krystallisiert, das er tatsächlich beim Schmelzen auch abgibt



aus verdünntem Alkohol.

Es war um so merkwürdiger als wir auch aus wasserfreiem Benzol den gleichen Körper erhielten. Aus der Mutterlauge davon bekam ich mittels Gasolin ein unreineres Produkt als zuerst.

Auffallen musste, dass der Körper mit Benzaldehyd Kondensation gab und dabei ein dem Benzylidenphenylhydrazon identisches Produkt zum Vorschein kam.

Experimenteller Teil.

I.

m-Tolylhydrazin und Phenylsenföl.

Auf 2 g nach V. Meyer und Lecco[1]) dargestellten m-Tolylhydrazins wurde die berechnete Menge 2,21 g Phenylsenföl gegeben. Beide alkoholischen Lösungen wurden auf 0^0 abgekühlt und zusammengebracht. Die in Eiswasser belassene Flüssigkeit zeigte nach nicht zu langer Zeit die Abscheidung einer weissen Masse, bestehend aus unregelmässigen, spitzen Kryställchen, die abgesaugt, mit Äther gewaschen und getrocknet den S.-P. $134—135^0$ hatten. Die Ausbeute betrug 2,5 g, also etwas mehr als die Hälfte der Gesamtausbeute. Der andere Teil fiel beim Verdünnen mit H_2O als β-Verbindung aus.

Der Körper gab in ätherischer Lösung mit alkoholischer -HCl einen weissen Niederschlag; entspricht also der α-Verbindung von der Konstitution:

$$\begin{array}{ll} (m)CH_3.C_6H_4.\overset{2}{N} & —\overset{1}{N}H_2 \\ | & \\ \underset{3}{CS}.\underset{4}{NH}.C_6H_5 & \end{array}$$

Die Verbindung ist sehr leicht löslich im warmen Alkohol, fast ganz löslich in heissem Äther, leicht

---

1) B. 16, 2976.

löslich in warmen Benzol, Eisessig, Gasolin, unlöslich in Ligroin.

0,126 g Substanz, mit CuO verbrannt, gaben 18,4 ccm Stickstoff bei 22° und 743 mm Barometerstand.

$C_{14}H_{15}N_3S$:

Ber.: 16,34% N. Gef.: 16,16% N.

m-Tolylhydrazin und Phenylsenföl wurden in demselben Gewichtsverhältnis wie oben, aber ohne Lösung in Alkohol, zusammengebracht. Es resultierte ein dickflüssiges Öl, das sofort zu einer zähen, krystallinen Masse erstarrte. In heissem Alkohol gelöst, fielen beim Abkühlen glänzendweisse Krystallblättchen aus vom S.-P. 157—158°.

Die ätherische Lösung davon gab mit alkoholischer Salzsäure keinen Niederschlag, was auf eine β-Verbindung schliessen liess:

$$(m)CH_3.C_6H_4.\overset{1}{N}H—\overset{2}{N}H$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad |$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad CS.\underset{3}{}\underset{4}{NH}.C_6H_5$$

Die Substanz ist im warmen Alkohol, Benzol und Eisessig leicht löslich, in Äther schwer löslich, in Ligroin und Gasolin unlöslich.

0,1375 g Substanz gaben, mit CuO verbrannt, 19,9 ccm Stickstoff bei 20° und 742 mm Barometerstand

$C_{14}H_{15}N_3S$:

Ber.: 16,34% N. Gef.: 16,15% N.

Umlagerung von 2-m-Tolyl-4-phenylthiosemicarbazid.

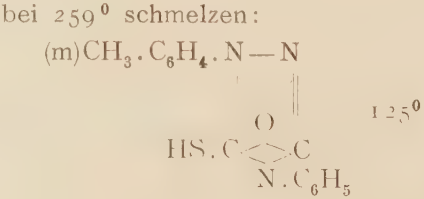
Eine Probe, in Alkohol gelöst und mit 2 Tropfen verdünnter Salzsäure versetzt, liess silberglänzende Blättchen ausfallen vom S.-P. 134—135°. Eine Umlagerung fand also auf diese Art nicht statt.

Bei einem weiterhin angestellten Versuch wurde der Körper im Schwefelsäurebad bei 136° zum Schmelzen gebracht. Nicht lange darnach wurde er herausgenommen und in Alkohol gelöst. Es fielen filzige Nädelchen von hellrosa Farbe aus, die bei 158°, dem Schmelzpunkt der isomeren β-Verbindung, sich verflüssigten.

2-m-Tolyl-4-phenylthiosemicarbazid und Phosgen.

2 g des niedrigschmelzenden Thiosemicarbazids wurden in Benzol gelöst und in das Doppelte der berechneten Menge Phosgen in Toluol unter Umschütteln eingetragen, nachdem beide Lösungen vorher in Eis gut gekühlt waren. Es zeigte sich sofort ein weisser flockiger Niederschlag, der abfiltriert, mit Äther gewaschen und getrocknet wurde. Fein gepulvert wurde er in sehr verdünnter Natronlauge (auf 50 ccm H_2O 1 ccm NaOH des Reagensgestelles) gelöst und längere Zeit kräftig durchgeschüttelt, 2—3 Stunden stehen gelassen und vom ungelöst gebliebenen Rückstande abfiltriert. Die alkalische Lösung wurde nun in Eis gekühlt und mit gleichfalls in Eis gekühlter, verdünnter Salzsäure angesäuert. Es fielen weisse Flocken aus.

Werden diese in kaltem Alkohol gelöst, vom Ungelösten abfiltriert, dann mit Gasolin versetzt und in Eis gekühlt, so fallen diamantglänzende Blättchen aus vom S.-P. 125°, die wie oben gleich wieder fest werden und bei 259° schmelzen:



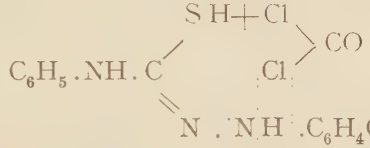
Sie sind in heissem Alkohol, heissem Äther und in Chloroform leicht löslich, in Benzol schwer, in Ligroïn unlöslich.

0,079 g Substanz gaben, mit CuO verbrannt, bei 21° und 739 mm Barometerstand 10,5 ccm Stickstoff.

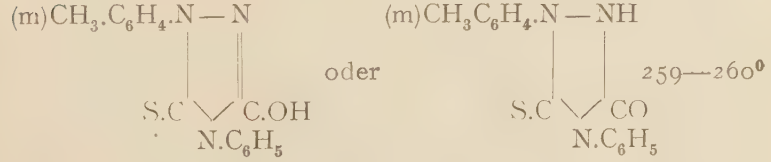
$C_{15}H_{13}ON_3S$:

Ber.: 14,84% N. Gef.: 14,70% N.

Diese Blättchen müssen sofort abgesaugt werden. Lässt man sie nämlich über Nacht in der Lösung ohne genügende Eiskühlung stehen, so findet eine Umlagerung in das bei 259° schmelzende Produkt statt. Dies gibt sich äusserlich durch die Masse und die Art der warzenförmigen Krystallisation zu erkennen. Die Warzen bestehen aus haarfeinen, filzigen Nädelchen.



Die weissen Flocken wurden aus heissem Alkohol umkrystallisiert. Die Substanz löste sich ursprünglich, quoll aber plötzlich auf und ging jetzt schwer in Lösung. Erst in siedendem Alkohol löste sie sich allmählich und krystallisierte daraus nun in weissen Wärzchen, die abfiltriert und getrocknet einen rosa Schimmer hatten und bei 259—260° schmolzen:



Die Substanz ist in heissem Alkohol löslich, in Chloroform ziemlich schwer, in Benzol sehr wenig, in Äther unlöslich.

0,1655 g Substanz gaben, mit CuO verbrannt, bei 23° und 738 mm Barometerstand 22,5 ccm Stickstoff.

$C_{15}H_{13}ON_3S$:

Ber.: 14,84% N. Gef.: 14,87% N.

Benzaldehyd-2-m-Tolyl-4-phenylthiosemicarbazon.

0,5 g des niedrigschmelzenden m-Tolylphenylthiosemicarbazids wurden mit der äquimolekularen Menge Benzaldehyd auf dem Wasserbad $^1/_2$ Stunde erhitzt. Die Abscheidung von Wassertropfen zeigte die Kondensation an. Das gelbbraune Öl wurde in Alkohol gelöst, woraus seidenglänzende Nädelchen, in Warzenform vereinigt, vom S.-P. 136° zum Vorschein kamen; es hatte den Anschein, dass hier eine Spaltung des Kondensationsproduktes vor sich gegangen war, indem diese Nädelchen denselben Schmelzpunkt und dasselbe Aussehen wie das niedrigschmelzende 135° m-Tolylphenylthiosemicarbazid hatten.

1) Ein weiterer Versuch mit gleichen Gewichtsmengen m-Tolylphenylthiosemicarbazid und Benzaldehyd wurde nun eine Stunde im Wasserbad belassen. Nach mehreren Stunden schieden sich aus Alkohol einige zu Drusen vereinigte gelbe Krystalle vom S.-P. 104° ab. Der grösste Teil der Krystallmasse bestand aber wieder aus seidenglänzenden Nädelchen vom S.-P. 136°.

2. Ein abermaliger Versuch, 2 Stunden im Wasserbad, ergab fast lauter gelbe Krystalle. Diese wurden in Benzol gelöst und mit Gasolin bis zur Trübung versetzt. Unter Kühlung im Eiswasser schieden sich nach einiger Zeit kleine, weisse Wärzchen ab vom ungenauen S.-P. 104°:

$(m)CH_3.C_6H_4.N.(CS.NH.C_6H_5)N:CH.C_6H_5$

0,1464 g Substanz gaben, mit CuO verbrannt, bei 17⁰ und 737 mm Barometerstand 15,6 ccm Stickstoff,

$C_{21}H_{19}N_3S$:
Ber.: 12,17 % N. Gef.: 11,98 % N.

m-Tolylhydrazin und o-Tolylsenföl.

1 g m-Tolylhydrazin mit mehreren Tropfen Alkohol versetzt und in Eisessig gelöst wurde mit der äquimolekularen, in Alkohol gelösten, Menge o-Tolylsenföl 1,22 g versetzt. Beide Lösungen waren vorher in Eis gekühlt. Es fiel ein mattes Krystallgemenge aus, das abfiltriert den S.-P. 148⁰ hatte, also mit dem des hochschmelzenden Isomeren übereinstimmte. Da die Ausbeute verhältnissmässig gering war, versetzten wir die Mutterlauge mit H_2O. Im Eiswasser fiel bald eine weitere Krystallmasse nieder, die mit Äther gewaschen und getrocknet den S.-P. 120—121⁰ zeigte. Letztere bestand aus unregelmässigen, wasserhellen Blättchen, die im warmen Alkohol und Eisessig leicht löslich, in heissem Benzol löslich, in Äther etwas, in Chloroform kalt schon sehr leicht und in Gasolin unlöslich sind.

1 g m-Tolylhydrazin wurde mit 1,22 g, der äquivalenten Menge, o-Tolylsenföl, nachdem beide vorher in Alkohol gelöst und auf 50⁰ erwärmt waren, zusammengebracht. Nach einem halben Tag fielen weisse Krystalle in Form von kleinen Rechtecken aus, die bei 148⁰ schmolzen:

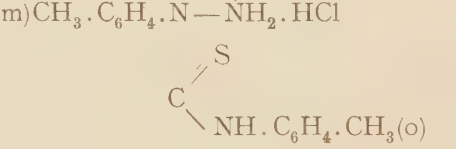
(m)$CH_3 . C_6H_4NH—NH$
|
$CS . NH . C_6H_4 . CH_3$(o)

In Alkohol und Benzol ist diese Verbindung in

der Wärme löslich, in Chloroform schon in der Kälte leicht löslich, in Äther unlöslich.

Mit Phosgen gab der Körper kein alkalilösliches Produkt.

Der niedrigschmelzende Körper aus m-Tolylhydrazin und o-Tolylsenföl, der auch aus Alkohol in der Kälte zu erhalten ist, wie frühere Versuche ergaben, wurde damals in Äther gelöst und mit alkoholischer Salzsäure versetzt. Es resultierte ein weisser, krystalliner Niederschlag. Die krystallisierte Verbindung besteht aus stabförmigen Nadeln, die den S.-P. 162°, ungenau, besitzen. Der Körper ist das salzsaure Salz, wie eine Chlorbestimmung ergab:



0,136 g Substanz lieferten 0,063 g Chlorsilber.

$C_{15}H_{18}N_3SCl$:

Ber.: 11,39% Cl. Gef.: 11,32% Cl.

2-m-Tolyl-4-o-Tolylthiosemicarbazid und Phosgen.

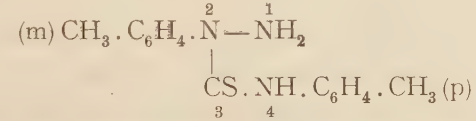
Um Aufschluss zu erlangen, ob dieser bei 120°—121° schmelzende Körper ein alkalilösliches Produkt bildet, wurde eine Probe im Reagensglas in Benzol suspendiert, mit Phosgen in Toluol übergossen und kräftig ein paar Mal durchgeschüttelt. Dann wurden 5—8 Tropfen Natronlauge und Wasser zur Verdünnung zugegeben. Man schüttelte abermals kräftig durch, filtrierte die alkalische Lösung und säuerte sie an. Es fiel ein weisser, flockiger Niederschlag aus.

Somit war der Beweis geliefert, dass wir hier eine alkalilösliche Verbindung vor uns hatten.

m-Tolylhydrazin und p-Tolylsenföl.

m-Tolylhydrazin in Eisessig und die gleiche Gewichtsmenge p-Tolylsenföl in Alkohol, beide in Eis gekühlt, wirkten in der üblichen Weise nicht auf einander ein. Auch bei Zimmertemperatur entstand erst nach ein und einhalb Wochen ein Körper, aus weissen, sechsseitigen Prismen bestehend, die durch ihren Schmelzpunkt — 166° — sich nicht mit dem Thiosemicarbazid identisch erwiesen. Der Körper konnte wegen der geringen Ausbeute nicht weiter untersucht werden.

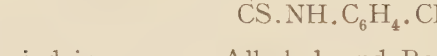
Wurden die entsprechenden Mengenverhältnisse von m-Tolylhydrazin und p-Tolylsenföl in Alkohol gelöst und in Eis gekühlt, und so zusammengebracht, so resultierte bald ein Produkt von glänzenden Blättchen, die bei 130—131° schmolzen. Diese gaben in ätherischer Lösung mit alkoholischer HCl einen weissen, flockigen Niederschlag, der aus faserigen Nädelchen bestand; ein Zeichen, dass wir hier die α-Verbindung vor uns hatten:



Die 2-4-Verbindung ist in warmen Alkohol und kalten Chloroform leicht löslcih, in Äther ziemlich schwer, in warmen Benzol ziemlich leicht, in Ligroïn etwas löslich.

m-Tolylhydrazin und p-Tolylsenföl in äquivalenter Menge in Alkohol gelöst und bei 60° Temperatur zusammengebracht, liessen glänzende Krystalle, bestehend

aus viereckigen Säulen, vom S.-P. 148—148½° ausfallen. Die Ausbeute war nicht besonders gut:



Sie sind in warmen Alkohol und Benzol löslich, in Chloroform in der Hitze sehr leicht, in Äther unlöslich.

m-Nitrobenzaldehyd-m-Tolyl-p-Tolylthiosemicarbazon:

0,5 g niedrigschmelzendes m-Tolyl-p-Tolylthiosemicarbazid wurden mit derselben Menge m-Nitrobenzaldehyd 2 Stunden im Wasserbade erhitzt. Sich abscheidende Wassertropfen trübten die ölige Flüssigkeit. Das resultierende dickflüssige Öl wurde in Alkohol gelöst und mit H_2O bis zur Trübung versetzt. Nach einiger Zeit krystallisierten gelbbraune Wärzchen aus, die aus Alkohol umkrystallisiert als hellgelbe, nadelförmige Stäbchen vom S.-P. 198—199° anfielen.

Die gelbbraunen Wärzchen lösten sich nur sehr schwer in siedendem Alkohol. Der Rückstand liess sich in heissem Benzol leicht in Lösung bringen. Mit Alkohol versetzt kamen nach Verdunsten des grössten Teils von Benzol grosse und kleine gelbe Prismen, in Drusenform vereinigt, vom gleichen Schmelzpunkt, 198—199°, wie oben zum Vorschein. Sie sind in heissem Alkohol sehr schwer, in Äther leicht, in Chloroform schon in der Kälte, in Benzol in der Wärme sehr leicht löslich, in Ligroin unlöslich.

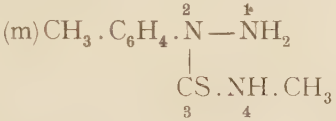
0,139 g Substanz gaben, mit CuO verbrannt, bei 19° und 730 mm Barometerstand 17,2 ccm Stickstoff.

$C_{22}H_{20}N_4O_2S$:

Ber.: 13,85% N. Gef.: 13,65% N.

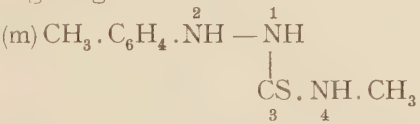
m-Tolylhydrazin und Methylsenföl.

Das Zusammenbringen entsprechender Mengen m-Tolylhydrazin in Eisessig und Methylsenföl in Alkohol unter vorangehender Kühlung gab nach langer Zeit hellgelbe, glänzende Stäbchen vom S.-P. 119°—120°:



Die Ausbeute war so gering, dass sie gerade zum Schmelzpunkt reichte.

Die alkoholischen Lösungen äquivalenter Mengen von m-Tolylhydrazin und Methylsenföl in Alkohol auf 60° erwärmt, gaben nach mehreren Tagen weisse Krystalle, bestehend aus Rhomben vom S.-P. 163°. Ausbeute sehr gering:



Überhaupt geht die Einwirkung von Methylsenföl sehr langsam und schwer von statten.

II.

m-Bromphenylhydrazin und Phenylsenföl.

Auf m-Bromphenylhydrazin[1]) wurde die äquimolekulare Menge Phenylsenföl, beide in Alkohol gelöst,

1) Dargestellt wie Phenylhydrazin, B. 16, 2976.

bei 0^0 Kühlung gegeben. Es schied sich nach und nach unter Wasserzusatz eine verunreinigte weisse, zusammengepackte Masse aus, die aus Alkohol in weissen, feinen Nädelchen vom S.-P. 127^0 ungenau auskrystallisierte. Der Körper war scheinbar ein Gemisch von niedrig- (131^0) und hochschmelzenden (160^0) Produkt. Mit m-Nitrobenzaldehyd gab er keine Kondensation. Zur weiteren Prüfung, ob nicht doch die labile Form in dem bei 127^0 schmelzenden Produkt enthalten sei, machten wir einen Versuch mit Phosgen, konnten aber kein alkalilösliches Produkt ermitteln.

Von diesem Hydrazin, das diesmal, im Vakuum bei $160—167^0$ fraktioniert, eine sehr gute Ausbeute und ein hellgelbes, reines Öl lieferte, wurden 3 g in Eisessig gelöst — zuvor wurde etwas absoluter Alkohol zum Oel gegeben — und mit gekühltem, in Alkohol gelösten Penylsenföl, 2,16 g, zusammengebracht. Es fiel bald eine mattaussehende, weisse Krystallmasse nieder, die bei $130—131^0$ schmolz, dann an der Glaswand gleich wieder erstarrte und nun bei $159—160^0$ unter Aufschäumen schmolz. Die Umlagerung beim Schmelzen zeigte das Vorhandensein der labilen Form. Die Ausbeute war ziemlich gut, indem nach mehrmaligen Verdünnen mit H_2O immer wieder ein niedrigschmelzender Körper ausfiel, der aus grossen und kleinen wasserhellen Stäbchen bestand:

$$\begin{array}{l} (m)Br.C_6H_4.N—NH_2 \\ \qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad\quad CS.NH.C_6H_5 \end{array}$$

Diese sind in Alkohol und Chloroform kalt schon leicht löslich, in warmen Äther und Benzol löslich, in Eisessig in der Wärme sehr leicht löslich, in Ligroïn unlöslich.

Zur Ermittlung der hochschmelzenden Verbindung wurden in der üblichen Weise m-Bromphenylhydrazin und Phenylsenföl in Alkohol gelöst und bei 70° mit einander vereinigt. Das Resultat waren glänzende Krystalle von prismatischer Stabform vom S.-P. 160° und nicht wie Marckwald[1]) angegeben hat von 113°.

Umlagerung vom niedrigschmelzenden m-Bromdiphenylthiosemicarbazid.

Eine Probe des bei 131° schmelzenden m-Bromdiphenylthiosemicarbazids in Alkohol mit 1 Tropfen verdünnter HCl gekocht, krystallisierte in sechsseitigen, wasserklaren Kryställchen, die bei 151—152° schmolzen. Trotz wiederholtem Umkrystallisieren blieb der S.-P. 152° bestehen. Es scheint hier die Umlagerung nicht vollständig vor sich gegangen zu sein.

Im Reagensrohr wurde nun der niedrigschmelzende Körper unter vorsichtigem Erhitzen über der Flamme zum Schmelzen gebracht, wobei ein leichtes Aufschäumen stattfand. Wurde das Öl in Alkohol gelöst und mit H_2O versetzt, so fiel bald ein weissgraues Krystallgemenge aus, das aus beiderseitig zugespitzten Nädelchen bestand vom S.-P. 160—161°. Die Umlagerung ist also hier glatt ohne Zersetzung vor sich gegangen.

Benzaldehyd-m-Bromdiphenylthiosemicarbazon.

(m) $Br.C_6H_4N.(CS.NH.C_6H_5)N:CH.C_6H_5$.

0,8 g des niedrigschmelzenden m-Bromdiphenylthiosemicarbazids wurden mit 0,3 g Benzaldehyd in der üblichen Weise $^3/_4$ Stunde im Wasserbad erhitzt.

---

1) B. 32, 1081.

Unter Wasserabspaltung bildete sich eine hellgelbe Krystallmasse; oberhalb derselben befand sich eine rotbraune Ölschicht. Es bildeten sich nach der Lösung in Alkohol glänzende Krystalle von S.-P. 164—164½°, die unter dem Mikroskop als durchsichtige, sechsseitige Prismen sich erkennen liessen.

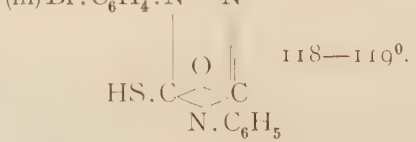
0,172 g Substanz gaben, mit CuO verbrannt, bei 19° und 743 mm Barometerstand 16 ccm Stickstoff.

$C_{20}H_{16}N_3BrS$:

Ber.: 10,24% N. Gef.: 10,45% N.

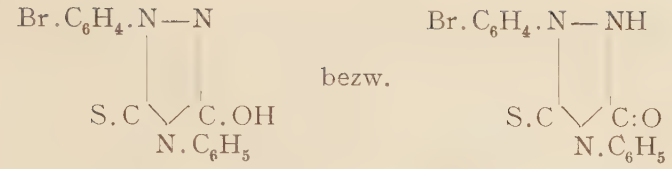
m-Bromdiphenylthiosemicarbazid und Phosgen.

2 g des labilen m-Bromdiphenylthiosemicarbazids wurden in Benzol suspendiert und unter Eiskühlung in überschüssiges Phosgen in Toluol unter festem Umschütteln eingetragen. Der hellrosa gefärbte, fein pulverisierte Niederschlag wurde mit sehr verdünnter Natronlauge (10 Tropfen NaOH des Reagensgestells auf 60 ccm H_2O) fest durchgeschüttelt. Das hellgelbe Filtrat zeigte beim Ansäuern eine weisse flockige Masse, die abfiltriert und getrocknet eine hellbraune Farbe annahm. Die Ausbeute war sehr schlecht. Die Verbindung zog sich schon, wohl infolge ihrer Unreinheit, bei 105° zusammen, schmolz immermehr zu einem dunkelbraunen Öl, bis bei 118—119° eine Farbenveränderung zu Grau und ein Festwerden unter Ausdehnung stattfand:



118—119°.

Darauf schmolz der Körper bei 257° zu schwarzbraunem Öl:



m-Bromphenylhydrazin und Methylsenföl.

Aus Eisessig resultierte ein Krystallgemenge, bestehend aus Blättchen vom S.-P. 181°. Auch aus der Mutterlauge mit H_2O resultierte derselbe Körper, sodass wir hier eine niedrigschmelzende Verbindung nicht fassen konnten.

Aus Alkohol bei 0° schieden sich nach mehrtägigem Stehen warzenförmig vereinigte, weisse Nadeln vom S.-P. 103° ab. Dieser Körper gab mit Phosgen behandelt kein alkalilösliches Produkt; er scheint also auch nicht die niedrigschmelzende Verbindung zu sein.

Die alkoholischen Lösungen von m-Bromphenylhydrazin und Methylsenföl reagierten bei 50° Temperatur sofort aufeinander. Es schossen zu Warzen vereinigte weisse Blättchen an von unregelmässigem Aussehen, die bei 181° schmolzen und nicht wie Marckwald angegeben hat bei 127—128°[1]).

III.

m-Chlorphenylhydrazin und Phenylsenföl.

2 g des nach Methode von E. Fischer[2]) dargestellten m-Chlorphenylhydrazins wurden mit einigen Tropfen Alkohol versetzt, in Eisessig bei gewöhnlicher Temperatur gelöst, dann gekühlt und mit 1,9 g Phenyl-

1) Diss. Herm. Ilgen, Berlin 1894 S. 35.

2) Journal f. pr. Chemie 44 (2), 451.

senföl, in wenig Alkohol gelöst und gleichfalls gekühlt, zusammengebracht. Nach einiger Zeit fiel eine weisse Krystallmasse von mattem Aussehen nieder. Unter dem Mikroskop gaben sich die Krystalle als durchsichtige Täfelchen zu erkennen. Sie hatten den S.-P. 117°. Die Ausbeute war ziemlich gut; ungefähr 2,9 g aus obigen Gewichtsmengen. Der Körper hat also die Konstitution:

Er ist in der Wärme in Benzol und Methylalkohol leicht löslich, in Chloroform schon in der Kälte sehr leicht, in Äther leicht, in Alkohol löslich und in Gasolin unlöslich.

Zu gleicher Zeit stellten wir einen Versuch mit m-Chlorphenylhydrazin und Phenylsenföl an, wobei wir die Temperatur beider alkoholischen Lösungen auf 70° steigerten, um eventuell den von Marckwald in seiner Tabelle angegebenen, bei 138—139° schmelzenden Körper zu erhalten. Man bekam ein bei 154—155° schmelzendes Produkt.

Umlagerung des niedrigschmelzenden m-Chlordiphenylthiosemicarbazid.

Vom m-Chlordiphenylthiosemicarbazid wurde eine Probe in Alkohol gelöst und gekocht, und auf die gleiche Weise eine Probe behandelt, die mit einem Tropfen verdünnter HCl versetzt war. Es fielen beiderseits glänzendweisse Nadeln aus, die aus grossen und kleinen sechsseitigen, prismatischen Stäbchen bestanden. Sie waren der höherschmelzende Körper

vom S.-P. 155°. Die Umlagerung in Alkohol ging hier also glatt von statten, was bei den andern Thiosemicarbaziden nicht eintrat.

2-m-Chlorphenyl-4-phenylthiosemicarbazid und Benzaldehyd:

(m) $Cl.C_6H_4N.(CS.NH.C_6H_5).N:CH.C_6H_5$.

Es wurden 0,9 g des niedrigschmelzenden Körpers mit 0,35 g Benzaldehyd übergossen und eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erhitzt. Es spaltete sich H_2O ab. Dieses schied, in Alkohol gelöst und filtriert, sofort weisse, glänzende Blättchen ab, die die Form von sechsseitigen Täfelchen hatten. Sie besassen den Schmelzpunkt 146°.

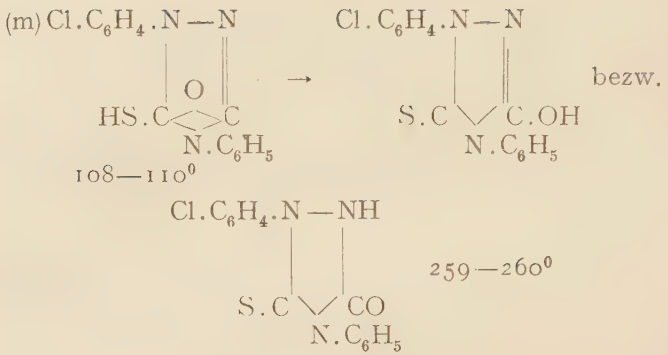
0,1655 g Substanz gaben, mit CuO verbrannt, bei 20° und 756 mm Barometerstand 17,3 ccm Stickstoff.

$C_{20}H_{16}N_3Cl.S$:

Ber.: 11,51% N. Gef.: 11,79% N.

m-Chlordiphenylthiosemicarbazid und Phosgen.

1 g m-Chlordiphenylthiosemicarbazid wurde, fein pulverisiert, in Benzol von gewöhnlicher Temperatur suspendiert. In überschüssiges Phosgen, in Toluol, wurde die gekühlte Suspension eingetragen und fest durchgeschüttelt. Der Niederschlag wurde fein gepulvert und mit sehr verdünnter Natronlauge tüchtig umgeschüttelt. Das gelbgefärbte, klare Filtrat säuerte man an. Dabei fielen Flocken aus, die abfiltriert eine blaugraue Farbe hatten. Der Körper, der unter vorhergehenden Zusammensintern sich bei 108—110° plötzlich zur grauen Masse umlagerte und dabei wieder ausdehnte, hatte seinen definitiven S.-P. bei 259—260°:

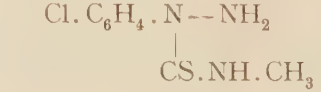


Der labile Körper, dessen Ausbeute sehr gering war, löste sich in kaltem Alkohol leicht mit dunkelgrüner Farbe und liess sich mit Gasolin nicht zum Auskrystallisieren bringen. Erst nach 24 Stunden fielen blaugraue Wärzchen aus, die aus haarfeinen Nädelchen bestanden; diese hatten sich aber bereits in der Lösung umgelagert zum höherschmelzenden Isomeren.

m-Chlorphenylhydrazin und Methylsenföl.

Auf 1 g m-Chlorphenylhydrazin in Eisessig wurde die entsprechende Menge 0,51 g Methylsenföl, das in Alkohol gelöst und gekühlt war, gebracht. Es fiel erst nach $1^1/_2$ Tagen ein mattaussehendes Krystallgemenge nieder, das den S.-P. 178° hatte; also mit dem hochschmelzenden Isomeren identisch war.

Nach einem weiteren Tag, nachdem die Eisessig-Mutterlauge mit H_2O verdünnt und die Eiskühlung erneuert wurde, fielen nun schöne, weissglänzende Nadeln aus. Diese hatten den S.-P. 105°.



1 g m-Chlorphenylhydrazin und 0,51 g Methylsenföl in Alkohol wurden bei 60° Wärme mit einander vereinigt. Es bildeten sich bald Krystallgefüge von mattem Aussehen vom S.-P. 178°.

m-Chlorphenylmethylthiosemicarbazid und m-Nitrobenzaldehyd.

Um nun zu konstatieren, ob der bei 105° schmelzende Körper auch das 2-m-Chlorphenyl-4-methylthiosemicarbazid sei, erhitzten wir es mit m-Nitrobenzaldehyd eine Stunde im Wasserbad. Ein fester Rückstand löste sich im kochenden Benzol und kristallisierte daraus nach einiger Zeit in hellgelben Flocken. Diese bestanden aus stabförmigen Nadeln vom S.-P. 224°.

$$(m)\,Cl.C_6H_4.N.(CS.NH.CH_3)N:\overset{1}{C}H.C_6H_4\overset{3}{N}O_2.$$

0,09 g Substanz gaben, mit CuO verbrannt, bei 20° und 737 mm Barometerstand 12,9 ccm Stickstoff.

$C_{15}H_{13}O_2N_4ClS$:

Ber.: 16,09 % N. Gef.: 15,89 % N.

IV.

β-Naphtylhydrazin und Phenylsenföl.

β-Naphthylhydrazin[1]), mit etwas Alkohol versetzt, wurde in Eisessig gelöst und mit der entsprechenden Menge Phenylsenföl in Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur zusammengegeben. In Eiswasser fielen aus der Lösung über Nacht rosagefärbte Krystallblättchen aus, die mit Aether gewaschen bei 185° schmolzen.

$$\begin{array}{l} C_{10}H_7.\overset{2}{N}—\overset{1}{N}H_2 \\ \qquad\quad | \\ \qquad\quad \underset{3}{C}S.\underset{4}{N}H.C_6H_5 \end{array}$$

1) Annalen 232, 242.

Sie sind in Alkohol und Äther wenig löslich, in Chloroform und Methylalkohol in der Wärme leicht löslich, in Benzol fast ganz und in Ligroïn unlöslich.

β-Naphthylhydrazin und Phenylsenföl wurden in Alkohol gelöst, auf —10° abgekühlt und so zusammengegeben. Es fiel nach einiger Zeit eine rosa gefärbte, flockige Masse aus, die sich unter dem Mikroskop aus Blättchen und Nädelchen bestehend erwies. Die Krystalle zeigten den S.-P. 197—198°. Bei 175°—185° nahm man ein geringes Zusammenziehen der Substanz wahr.

Zur Kontrolle wurden β-Naphthylhydrazin und Phenylsenföl gleichzeitig in Alkohol bei 50° auf einander einwirken lassen. Es fielen sofort schwach rosagefärbte Blättchen aus vom S.-P. 201—202°, wie ihn Marckwald in seiner Tabelle angegeben.

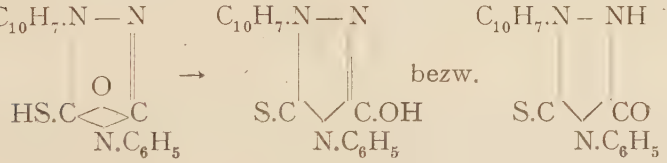
Versuche zur Umlagerung des 2-β-Naphtyl-4-phenyl-thiosemicarbazids.

Als man das Produkt in Alkohol löste und aufkochte, fielen bald silberglänzende Blättchen vom S.-P. 185° aus. Auch bei Zusatz von 1 Tropfen verdünnter HCl und Aufkochen der alkoholischen Lösung war der Erfolg kein anderer. Durch Schmelzen den Körper zum Umlagern zu bringen, war deshalb nicht möglich, weil dabei eine Zersetzung vor sich ging, die durch schwefelwasserstoffartigen Geruch charakterisiert wurde. Es wurde nun der niedrigschmelzende Körper nochmals in Alkohol gelöst, mit einem Tropfen verdünnter HCl versetzt und $^1/_2$ Stunde am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt. Der beim Erkalten in glänzenden Blättchen erhaltene Körper hatte den S.-P. 192—193°.

Versuche mit Chloroform, Pyridin und Essigester ergaben ähnliche Resultate, indem sowohl der ungelöst gebliebene wie der aus der Lösung auskrystallisierende Teil den S.-P. 193° zeigte. Nur der in Essigester lösliche und daraus auskrystallisierende Teil schmolz um einige Grad höher, nämlich bei 197°. Eine definitive Umlagerung gelang uns bei dieser Verbindung nicht.

2-β-Naphtyl-4-phenylthiosemicarbazid und Phosgen.

1 g des 2-β-Naphtyl-4-phenylthiosemicarbazids wurde in Benzol suspendiert und nach guter Kühlung in überschüssiges Phosgen, in Toluol, eingetragen. Abfiltriert und mit Äther gewaschen wurde der dunkelgefärbte Rückstand fein zerrieben und mit sehr verdünnter Natronlauge fest durchgeschüttelt. Aus dem hellgelben Filtrat fielen unter Eiskühlung mit verdünnter HCl weisse Flocken aus, die unter 133° anfingen zusammenzusintern, bei 133—134° sich umlagerten und nun bei 295° und Aufschäumen schmolzen



Infolge der geringen Ausbeute des labilen Körpers sind Krystallisationsversuche schwer durchzuführen gewesen.

2-β-Naphtyl-4-phenylthiosemicarbazid und Benzaldehyd:

$C_{10}H_7N.(CS.NH.C_6H_5)N:CH.C_6H_5$.

1 g des niedrigschmelzenden β-Naphtylphenylthiosemicarbazids wurde mit der molekularen Menge 0,4 g Bezaldehyd eine Stunde im Wasserbad erhitzt.

Die anfangs gelb gefärbte, später rötliche, feste Masse löste sich in Alkohol und Benzol gar wenig. Der Hauptteil löste sich in Pyridin und krystallisierte daraus, mit Alkohol versetzt, in weissen Blättchen, die sich unter dem Mikroskop als achtseitige, durchsichtige Täfelchen erkennen lassen vom S.-P. 206°—207°. Dieser Körper war ganz rein. Eine Analyse stimmte:

0,146 g Substanz gaben, mit CuO verbrannt, bei 20° und 737 mm Barometerstand 14,8 ccm Stickstoff.

$C_{24}H_{19}N_3S$:

Ber.: 11,02 % N. Gef.: 11,24 % N.

β-Naphtylhydrazin und Methylsenföl.

Das in molekularer Menge, wie bei β-Naphtylphenylthiosemicarbazid, in Eisessiglösung zusammengebrachte β-Naphtylhydrazin und Methylsenföl liess nach dem Verdünnen mit H_2O nach einiger Zeit einen rosagefärbten Körper ausfallen, unregelmässige Blättchen, die bei 172° unter Aufschäumen schmolzen:

$$C_{10}H_7N\begin{matrix}-NH_2\\ |\\ CS.NH.CH_3\end{matrix}$$

Gleichzeitig wurden β-Naphtylhydrazin und Methylsenföl in Alkohol unter Erwärmen auf einander einwirken lassen. Es fielen bald rosa gefärbte Nädelchen aus vom S.-P. 212. Es ist derselbe Körper, für den Marckwald den S.-P. 209° angibt.

V.

m-Nitrophenylhydrazin und Phenylsenföl.

Zuerst wurden nach der früheren Weise molekulare Mengen von m-Nitrophenylhydrazin[1]) und Phenyl-

1) B. 22, 2809.

senföl in Alkohol -- später eine zweite Probe in Chloroform — gelöst und auf —10° abgekühlt. Es fiel ein gelbes Pulver nieder vom S.-P. 164°, der mit dem von Marckwald für das Isomere angegebenen Schmelzpunkt übereinstimmt.

Bei den Versuchen mit Eisessig erhielten wir bei Eiskühlung ein Gemenge von hoch- und niedrigschmelzenden Körper. Es wurden 3 g m-Nitrophenylhydrazin mit einigen Tropfen Alkohol versetzt, dann in Eisessig gelöst und zu der abgekühlten Lösung 2,6 g Phenylsenföl, in Alkohol gelöst und gekühlt, gegeben. Es schied sich über Nacht infolge nicht genügender Kühlung eine dunkelgelbe Krystallmasse ab, die den S.-P. 164° zeigte; während nun bei Erneuerung der Eiskühlung ein gelbes Krystallpulver vom S.-P. 133° ausfiel. Man trennte beide Körper dadurch, dass man sie mit Chloroform kräftig durchschüttelte, wobei die niedrigschmelzende Verbindung mit gelber Farbe sich löste und die vom Ungelösten abfiltrierte Chloroformlösung mit Gasolin bis zur Färbung versetzt wurde. Nach Verdunsten von Gasolin und des grösseren Teils von Chloroform blieben hellgelbe Wärzchen zurück. Sie bestanden aus ganz feinen, hellgelben zu Drusenform vereinigten Stäbchen und hatten den S.-P. 133°. Der Körper ist in warmen Alkohol leicht, in Äther wenig, in Benzol löslich, in Chloroform und Methylalkohol sehr leicht löslich:

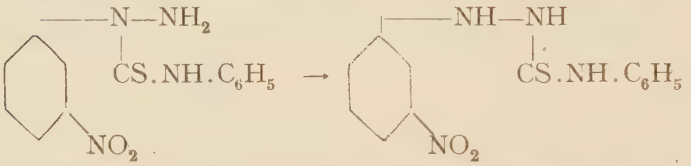
$$(m)\,NO_2.C_6H_4.N-NH_2$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\quad |$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad CS.NH.C_6H_5$$

Äquimolekulare Mengen Hydrazin und Phenylsenföl wurden nun in Alkohol gelöst und bei einer ungefähren Temperatur von 60° vereinigt. Es fielen

sehr bald gelbe, glänzende Krystallblättchen von unregelmässiger Form nieder, die bei 164° schmolzen und infolgedessen identisch sind mit dem hochschmelzenden Körper, den Marckwald angibt.

Diese Verbindung gibt, der Prüfung mit Phosgen unterzogen, kein alkalilösliches Produkt.

Umlagerung von 2-m-Nitrophenyl-4-phenylthiosemicarbazid.



Eine Probe des niedrigschmelzenden Körpers wurde mit Alkohol aufgekocht, eine andere in Alkohol mit 1 Tropfen HCl gekocht; es lagerte sich der Körper nicht zu dem höherschmelzenden Isomeren um.

Im Schwefelsäurebad erhitzten wir nun den Körper längere Zeit — ungefähr 10 Minuten — bis 164° und erhielten ein rotbraunes Öl. Wurde dieses in Alkohol gelöst, so krystallisierte daraus nach 1—2 Tagen eine braune Masse, bestehend aus Blättchen, die, pulverisiert und mit Äther gewaschen, den S.-P. 164° hatten.

2-m-Nitrophenyl-4-phenylthiosemicarbazid und Phosgen.

Dieses Thiosemicarbazid wurde der Prüfung mit Phosgen unterzogen, und es wurde eine schwache Trübung dabei erhalten. Eine rotbraune, gallertartige Masse durchquoll nach dem Durchschütteln die alkalische Flüssigkeit, die deshalb schwer abzuheben war. Es wurde daher bei einem weiteren Versuch das Thiosemicarbazid in heissem Benzol gelöst. Bei der Behandlung setzte sich die Gallerte diesmal ab und die alkalische, hellgelbe Lösung liess sich abheben. Beim

Ansäuern kam ein Niederschlag zum Vorschein, der sich in rotbraunen Flocken zu Boden setzte:

Die Gallerte hält scheinbar einen Teil des alkalilöslichen Produktes zurück.

Benzaldehyd-m-Nitrodiphenylthiosemicarbazon:

(m) $NO_2 . C_6H_4 . N(CS.NH.C_6H_5)N:CH.C_6H_5$.

0,5 g 2-m-Nitrophenyl-4-phenylthiosemicarbazid und 0,2 g Benzaldehyd zeigten, in der üblichen Weise behandelt, im Wasserbad durch Trübung des Öls die Abspaltung von H_2O und Kondensation zur Benzylidenverbindung. Nach einer halben Stunde wurde das Öl in Alkohol gelöst und filtriert. Es fielen sofort blassgelbe, verfilzte lange Nadeln aus vom S.-P. 165—166°.

0,1195 g Substanz gaben, mit CuO verbrannt, bei 20° und 738 mm Barometerstand 16,3 ccm Stickstoff.

$C_{20}H_{16}O_2N_4S$:

Ber.: 14,90% N. Gef.: 15,14% N.

Während bei dem niedrigschmelzenden m-Tolylphenylthiosemicarbazid aus Alkohol bei Eiskühlung die Ausbeute etwas mehr als die Hälfte der theoretischen Gesamtausbeute betrug, konnte man bei den Versuchen mit Eisessig die Wahrnehmung machen, dass die Ausbeuten fast quantitativ waren. Denn auch aus der mit H_2O (1—2 Mal) verdünnten Mutterlauge fiel immer wieder die niedrigschmelzende Verbindung aus.

VI.

o-Anisidinhydrazin und Phenylsenföl.

Das in Eisessig gelöste o-Anisidinhydrazin[1]) wurde mit der berechneten Menge Phenylsenföl in Alkohol, nachdem beide Lösungen vorher gekühlt waren, versetzt. Es fielen bei Zimmertemperatur nach einiger Zeit zu Warzen vereinigte weisse Kryställchen, bestehend aus rechteckigen Blättchen, aus. Sie hatten den S.-P. 140—141^0, erstarrten und schmolzen nun bei 152^0. Ein Zeichen, dass wir hier eine labile Verbindung vor uns hatten:

$$\text{(o)}\ CH_3O.C_6H_4.\underset{\displaystyle CS.NH.C_6H_5}{\underset{|}{N}}—NH_2$$

Die in Alkohol gelösten, äquivalenten Mengen von o-Anisidinhydrazin und Phenylsenföl wurden bei 50^0 zusammengebracht. Es fielen sofort weisse, unregelmässige Krystalle aus vom S.-P. 153^0, die sich an der Luft etwas rosa färbten.

Umlagerung des 2-o-Anisidin-4-phenylthiosemicarbazid.

Aus heissem Alkohol allein umkrystallisiert fand keine Umlagerung zu dem höherschmelzenden Produkt statt. Wurde dagegen die alkoholische Lösung mit einem Tropfen verdünnter Salzsäuere versetzt und aufgekocht, so krystallisierten nach einiger Zeit silberglänzende Blättchen aus vom S.-P. 153^0, der identisch ist mit dem des hochschmelzenden Körpers. Es wurde noch geprüft, ob die Verbindung mit HCl kein Salz gebildet habe; jedoch liess sich kein Halogen mit CuO nachweisen.

1) Annalen 221, 318.

2-o-Anisidin-4-phenylthiosemicarbazid und Phosgen.

Das niedrigschmelzende Produkt lagert sich scheinbar in der Lösung so schnell zum hochschmelzenden Körper, dass es mit Phosgen keine alkalilösliche Verbindung zu bilden vermag.

2-o-Anisidin-4-phenylthiosemicarbazid und m-Nitrobenzaldehyd:

$$(o)CH_3O.C_6H_4.N.(CS.NH.C_6H_5)N:\overset{1}{C}H.C_6H_4.\overset{3}{N}O_2.$$

Nach ein und einhalbstündigem Erhitzen im Wasserbad entstand unter Wasserabspaltung ein rotbraunes Öl, das sich in Alkohol schlecht lösen liess. Der in viel Alkohol lösliche Teil wurde abfiltriert, woraus ein dunkelgelber Körper vom S.-P. 151° auskrystallisierte, das hochschmelzende o-Anisidinphenylthiosemicarbazid.

Der in Alkohol ungelöst gebliebene Rückstand liess sich im Benzol lösen und krystallisierte daraus, mit etwas Gasolin versetzt, in hellgelben, rechteckigen Täfelchen vom S.-P. 199—200°. Diese waren das Kondensationsprodukt, worauf eine Analyse stimmte.

0,154 g Substanz gaben, mit CuO verbrannt, bei 19° und 742 mm Barometerstand 19 ccm Stickstoff.

$C_{21}H_{18}O_3N_4S$:

Ber.: 13,79% N. Gef.: 13,84% N.

Um gewiss zu sein, ob nicht eine Zersetzung zum Hydrazin und dann eine Kondensation mit m-Nitrobenzaldehyd entstanden sei, hatte ich vor der Analysierung des Körpers eine Kondensation von o-Anisidinhydrazin und m-Nitrobenzaldehyd dargestellt. Ich erhielt dabei eine dunkelrote Masse, die aus Benzol in glänzenden, scharlachroten Blättchen krystallisierte vom S.-P. 170—171°;

(o) $CH_3O.C_6H_4.NH.N:CH.C_6H_4.NO_2$.

Ich erwähne diesen Körper deshalb hier, weil er noch nicht bekannt ist.

1-o-Anisidin-4-phenylthiosemicarbazid und m-Nitrobenzaldehyd.

Da der Schmelzpunkt (140—141°) des labilen Körpers so nah an dem des Isomeren (153°) liegt, glaubte ich anfangs, einen verunreinigten, hochschmelzenden Körper vor mir zu haben. Wir erhitzten deshalb 1-o-Anisidin-4-phenylthiosemicarbazid mit m-Nitrobenzaldehyd längere Zeit im Wasserbad. Es zeigte sich kein öliges Produkt, sondern der Körper blieb dabei fest; ein von 2-o-Anisidin-4-phenylthiosemicarbazid ganz verschiedenes Verhalten. Beim Umkrystallisieren aus Alkohol erhielten wir das Ausgangsprodukt vom S.-P. 153° wieder zurück.

o-Anisidinhydrazin und Methylsenföl.

Aus Eisessig krystallisierten glänzende Blättchen vom gleichen Schmelzpunkt 153—153,5° wie aus Alkohol. Ein niedrigschmelzendes Produkt konnte man hier nicht fassen.

Die in Alkohol gelösten Mengen wurden bei 60° aufeinander reagieren lassen. Nach einiger Zeitt fielen weisse Wärzchen, bestehend aus unregelmässigen Blättchen vom S.-P. 153—153½°, aus.

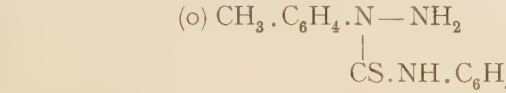
VII.

o-Tolylhydrazin und Phenylsenföl.

In Eisessiglösung wurden o-Tolylhydrazin[1]) und

1) Dargestellt wie Phenylhydrazin s. Ber. d. d. chem. Ges. 16, 2976.

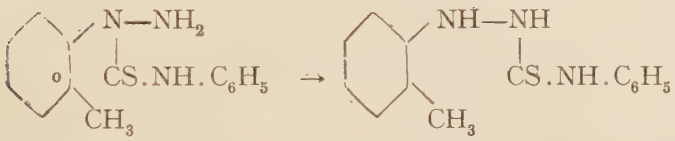
Phenylsenföl in der üblichen Weise auf einander einwirken lassen. Es resultierten weissglänzende Blättchen, die bei 124° schmolzen, wieder fest wurden und bei 147° ein klares Öl blieben. Wurde die Mutterlauge bis zur eben verschwindenden Trübung mit H_2O versetzt, so fielen bald silberglänzende Blättchen aus vom S.-P. 124°:



(o) $CH_3.C_6H_4.N(-NH_2)-CS.NH.C_6H_5$

Die äquivalenten Mengen von o-Tolylhydrazin und Phenylsenföl gaben in Alkohol bei 60° silberglänzende, unregelmässige blättrige Krystalle vom S.-P. 148°.

Umlagerung von 2-o-Tolyl-4-phenylthiosemicarbazid.



Wurde der Körper sowohl in Alkohol gekocht als auch in alkoholischer Lösung mit einem Tropfen verdünnter Salzsäure versetzt, so lagerte er sich nicht um; man erhielt wieder das ursprüngliche Produkt. Bei 150° geschmolzen resultierte wiederum das Ausgangsprodukt. Erst nachdem die Temperatur längere Zeit auf 150° erhalten wurde, bekam man ein hellbraunes Öl, das aus Alkohol wenige Krystalle vom S.P. 147° ausschied. Der grösste Teil des Körpers hatte sich zersetzt. Diese Verbindung ist sehr schwer umzulagern und liefert dabei minimale Ausbeute an 1-4-o-Tolyl-phenylthiosemicarbazid.

2-o-Tolyl-4-phenylthiosemicarbazid und Phosgen.

Das niedrigschmelzende o-Tolylphenylthiosemicarbazid wurde der Probe mit Phosgen unterzogen. Die angesäuerte alkalische Lösung enthielt weisse Flocken, die aus durchsichtigen, säulenförmigen Stäbchen bestanden.

Der isomere, bei 148° schmelzende Körper gab mit Phosgen keine alkalilösliche Verbindung.

VIII.

α-Naphtylhydrazin[1]) und Phenylsenföl.

Beide gaben in der gewöhnlichen Weise in Eisessiglösung bei Zimmertemperatur unregelmässige, braungefärbte Krystalle vom S.-P. 136°. Die Verbindung gab in qualitativer Weise mit Phosgen behandelt kein alkalilösliches Produkt, was mit der Angabe von Freund[2]) übereinstimmt.

Mit Benzaldehyd gab dieser Körper kein Kondensationsprodukt. Eben so misslang der Versuch mit m-Nitrobenzaldehyd. In beiden Fällen erhielt man das reine Thiosemicarbazid wieder zurück.

Bei der Einwirkung von Phenylsenföl auf pulverisiertes α-Naphtylhydrazin entstand unter heftiger Erwärmung ein öliges Produkt, das aus Alkohol in glänzenden, unregelmässigen Blättchen vom S.-P. 138° krystallisierte; diese waren etwas bräunlich gefärbt. — Die ätherische Lösung dieses Körpers gab mit alkoholischer HCl einen hellgelben, flockigen Niederschlag.

1) Annalen 232, 242. — 2) B. 32, 1085.

α-Naphtylhydrazin und p-Tolylsenföl.

Es fiel trotz der Eiskühlung nur ein Körper aus, der als hochschmelzendes Produkt vom S.-P. 173° sich erwies. Marckwald gibt dafür den S.-P. 169° an.

Zum Schluss ist auch hier zu bemerken, dass die Ausbeuten in der Ortho-Reihe aus Eisessig sehr gute sind.

IX.

Um zu prüfen, ob sich die Methode mit Eisessig zur Gewinnung niedrigschmelzender Körper durchwegs bewährt, stellten wir auch in der Para-Reihe zwei Versuche mit schon bekannten Verbindungen an:

p-Tolylhydrazin und Phenylsenföl.

Auf p-Tolylhydrazin, in Eisessig gelöst, wirkte die berechnete Menge Phenylsenföl in Alkohol bei Zimmertemperatur ein. Sehr bald fiel ein Niederschlag von glänzenden Blättchen aus, die bei 128°—129° schmolzen, identisch mit dem von Marckwald angegebenen Körper[1]) vom S.-P. 123°. Die Schmelzpunkte finde ich mit meinem Normal-Thermometer meistens höher.

Labiles p-Tolylphenylthiosemicarbazid und Phosgen.

Das aus Eisessig gewonnene niedrigschmelzende Thiosemicarbazid wurde wie ehedem in Benzol suspendiert und in gekühlte Phosgenlösung unter Umschütteln eingetragen. Der getrocknete Niederschlag wurde fein pulverisiert und mit sehr verdünnter Natronlauge kräftig durchgeschüttelt, darauf vom Unge-

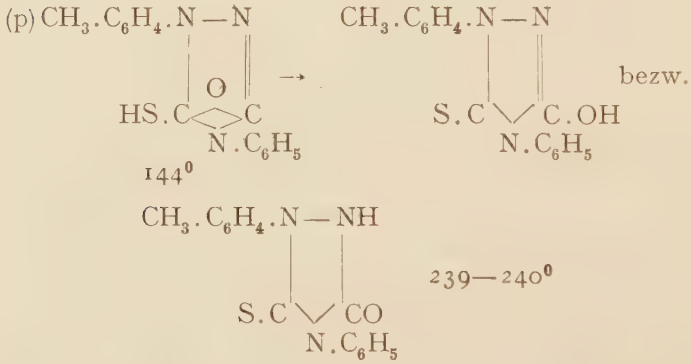
---

1) B. 32, 1084.

lösten abfiltriert. Die gelbbraun gefärbte alkalische Lösung versetzte man nach guter Eiskühlung mit verdünnter Säure, wobei sich weisse Flocken ausschieden.

Werden diese Flocken mit nicht zu viel absolutem Alkohol durchgeschüttelt, so zeigte das dunkelgelbe, alkoholische Filtrat, mit Petroläther versetzt und in Eiswasser belassen, nach einiger Zeit eine Abscheidung von diamantglänzenden Kryställchen, die aus durchsichtigen Säulchen verschiedener Grösse bestehen.

Dieser reine Körper lagert sich bei 144° unter Schmelzen und Wiedererstarren um und besitzt dann den S.-P. 239—240°.



Der labile Körper löst sich leicht in Pyridin in der Kälte und wird daraus mit Äther und Gasolin gefällt in Form von weissen, unregelmässigen Blättchen, die unter denselben Erscheinungen schmelzen wie oben. Die Ausbeute ist hier besser.

Die Verbindung ist in Alkohol löslich, in Äther und Benzol unlöslich, in Chloroform ziemlich schwer, in Eisessig schon in der Kälte sehr leicht, in warmen Methylalkohol leicht löslich.

X.

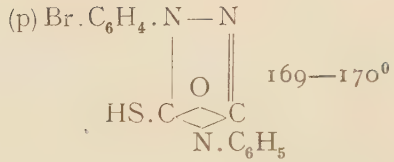
p-Bromphenylhydrazin und Phenylsenföl.

p-Bromphenylhydrazin und Phenylsenföl wirkten unter genau denselben Verhältnissen wie bei p-Tolylhydrazin auf einander ein. Es fiel bald ein Niederschlag aus. Unter dem Mikroskop konnte man wasserklare, rhombenförmige Täfelchen erkennen. Diese sinterten bei 160° zu einem feinen Kern zusammen, der bei 191° schmolz.

Die Ausbeuten waren beiderseitig sehr gute.

Labiles p-Bromdiphenylthiosemicarbazid und Phosgen.

Das wie oben bei p-Tolylphenylthiosemicarbazid mit Phosgen behandelte p-Bromdiphenylthiosemicarbazid ergab beim Ansäuern weisse Flocken, die sich in Pyridin leicht lösten und mit Hilfe von Gasolin aus dieser Lösung unter Eiskühlung bald herauskrystallisierten. Sie bestanden aus unregelmässigen, durchsichtigen und übereinandergeschichteten Blättchen. Die Flocken sowohl wie die Blättchen schmolzen bei 255° zum braunen Öl, ohne dass vorher die geringste Veränderung wahrgenommen wurde. Wir glaubten hier den hochschmelzenden Körper vor uns zu haben; machten nun aber, als wir bei 210° das Schmelzpunktröhrchen in H_2SO_4 eintauchten, die Beobachtung, dass sich ganz plötzlich die Verbindung umlagerte, fest an der Glaswand haftete und dann bei 255° schmolz. Um auf den Punkt zu kommen, wo sich der Körper wirklich umlagerte, erhitzten wir ein Schwefelsäurebad von 140° an in Intervallen und bemerkten bei 169—170° ein Zusammensintern, so dass hier die Umlagerung stattfindet:

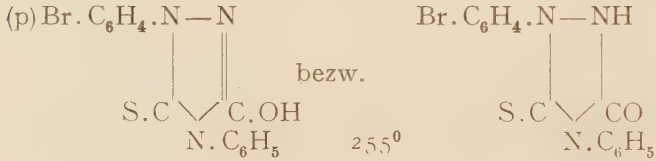


0,1398 g Substanz gaben, mit CuO verbrannt, bei 19° und 745 mm Barometerstand 15 ccm Stickstoff.

$C_{14}H_{10}ON_3BrS$:

Ber.: 12,07 % N. Gef.: 12,09 % N.

Der labile Körper löst sich schwer im kochenden Alkohol; erst nach der Umlagerung darin geht er in Lösung und krystallisiert daraus in weissen, haarfeinen, verfilzten Nädelchen, die zu Warzen vereinigt sind und bei 255° schmelzen:



XI.

Phenylhydrazin und β-Naphtylsenföl.

Phenylhydrazin und β-Naphtylsenföl wurden, ersteres in Eisessig, letzteres in einer Mischung von Alkohol und viel Äther gelöst und in Eis gekühlt, zusammengegeben. Es schieden sich nach einiger Zeit glänzendweisse Blättchen aus, die bei 158—159° zum Kern zusammensinterten und bei 198° unter Aufschäumen sich zersetzten. 191° gibt Marckwald in seiner Tabelle für den hochschmelzenden Körper an. Sie lösen sich leicht in Alkohol und Eisessig in der Wärme, ganz schwer in Äther, ziemlich schwer in Benzol, gar nicht in Ligroin und Wasser.

Phenylhydrazin in Alkohol und β-Naphtylsenföl in Äther gelöst und in der Kälte zusammengebracht ergaben glänzendweisse Blättchen. Diese sinterten bei 158—159° zusammen und schmolzen bei 198° unter Aufschäumen, wie das aus Eisessig gewonnene Produkt.

Aus der alkoholischen Mutterlauge des Thiosemicarbazids fielen weisse Blättchen vom S.-P. 198° aus, ohne vorher zusammenzusintern.

Umlagerung des 2-4-Phenyl-β-Naphtylthiosemicarbazid.

Wir lösten den Körper in siedendem Alkohol, um zu sehen, ob dabei eine Umlagerung eintrete. Es krystallisierte jedoch der ursprüngliche Körper, der bei 158° zusammensinterte, aus. Erst als man die Verbindung im Schwefelsäurebad bei 170—175° auf längere Zeit schmolz, kam aus der alkoholischen Lösung eine hellbraune, flockige Masse, bestehend aus zugespitzten Kryställchen zum Vorschein, die, mit Äther gewaschen, eine hellere Farbe annahmen. Sie hatten den S.-P. 198° unter Aufschäumen.

2-4-Phenyl-β-Naphtylthiosemicarbazid und Phosgen.

Um von dem niedrigschmelzenden Körper eine alkalilösliche Verbindung mit Phosgen zu bekommen, verfuhr ich in der üblichen Weise. Es schieden sich weisse Flocken ab, die sich in Alkali wieder auflösten.

2-4-Phenyl-β-Naphtylthiosemicarbazid und m-Nitrobenzaldehyd und Benzaldehyd.

Mit m-Nitrobenzaldehyd scheint keine Kondensation eingetreten zu sein. Auch wurde keine H_2O-Abspaltung wahrgenommen.

Die gleiche Beobachtung wurde mit Benzaldehyd

gemacht. Der mit Wasserdämpfen weggeblasene, überschüssige Benzaldehyd hinterliess ein rotbraunes Öl, das in Alkohol gelöst, langsam ein rotbraunes Krystallpulver ausfallen liess vom S.-P. 110°.

Phenylhydrazin und α-Naphtylsenföl.

Phenylhydrazin in Eisessiglösung und α-Naphtylsenföl in Äther gaben unter Kühlung nach einiger Zeit eine Abscheidung von filzigen Nadeln. Sie schmolzen bei 199° unter Aufschäumen.

Der Körper wurde in Benzollösung mit Phosgen behandelt und die alkalische Lösung davon mit Säure versetzt. Es fielen weisse Flocken nieder. Mit Benzaldehyd gab Phenyl-α-Naphtylthiosemicarbazid keine Kondensation im H_2O-Bad.

XII.

γ-Chinaldinhydrazin und Phenylsenföl.

Das nach Marckwald dargestellte γ-Chinaldinhydrazin[1]) vom S.-P. 123° gab in alkoholischer Lösung unter Eiskühlung mit der entsprechenden Menge alkoholischer Phenylsenföllösung versetzt nach eintägigem Stehen bei Zimmertemperatur eine gelbe, mattaussehende, warzenförmig krystallisierende Masse vom S.-P. 158°. Aus der Mutterlauge davon erhielt man durch Äther glänzende Nädelchen vom S.-P. 138—139°.

Ich löste in kochendem Alkohol und versetzte in der Kälte mit H_2O. Es fielen sofort lange seidenglänzende, spiessige Nadeln aus vom S.-P. 139°, identisch mit dem von Marckwald[2]) angegebenen 1-4-γ-Chinaldinphenylthiosemicarbazid. Beim Kochen der alkoholischen Lösung machte sich ein intensiver

1) B. 33, 1898. — 2) B. 33, 1899.

H_2S-Geruch bemerkbar. Diese Verbindung schmilzt bei 139° zu einem klaren Öl, das sich nicht zersetzt, sondern, erkaltet, alsbald wieder zu einer weissen Krystallmasse erstarrt vom S.-P. 139°; während der Körper vom S.-P. 158° unter Aufschäumen sich zersetzt.

Die Verbindung vom S.-P. 158° wurde etwas über 1 Stunde im Toluolbad auf 102° zum Trocknen erhitzt. Eine Stickstoffbestimmung davon ergab 0,98% Stickstoff zu wenig.

0,156 g Substanz gaben, mit CuO verbrannt, bei 18° und 739 mm Barometerstand 24,7 ccm Stickstoff.

$C_{17}H_{16}N_4S$:

Ber.: 18,18% N. Gef.: 17,20% N.

Diese Differenz veranlasste mich zur Vermutung, der Körper krystallisiere mit 1 Molekül H_2O, das beim Erhitzen im Toluolbad weggegangen sei. Auf dieses gefundene Monohydrat stimmte auch die gefundene Anzahl ccm Stickstoff.

Es wurden daher 0,2012 g Substanz in einem tarierten Platintiegel zuerst 1 Stunde im Toluolbad bei 104° erhitzt und dabei eine Gewichtsabnahme von 0,0111 g konstatiert. Berechnet wurden für den H_2O-Verlust 0,0117 g. Um zur Gewichtskonstanz zu kommen stellte ich mit derselben Substanz drei weitere Versuche im Toluolbad von je $^1/_2$ bis $^3/_4$ Stunden an und es ergab sich die weitere Abnahme von 1) 0,0152 g 2) 0,0174 g und 3) 0,0188 g von der ursprünglichen Substanz. Dabei machte ich die Beobachtung, dass der Körper H_2S oder S-haltige Substanz abgab; denn Bleipapier und Geruch überzeugten davon. Man kam deshalb auch nie zur Gewichtskonstanz und der Verlust überschritt weit die zulässige Grenze.

Aus Eisessig schieden sich nach 24 Stunden

Kryställchen ab, die bei 158° unter Aufschäumen schmolzen.

Die Verbindung vom S.-P. 158° ist fast unlöslich in Alkohol und Äther, ferner auch in Benzol, Ligroin und Wasser, ziemlich schwer in Chloroform, ziemlich löslich in Methylalkohol, in Eisessig leicht löslich. Selbst in kochendem Alkohol löst sie sich erst allmählich unter Umbildung zum Körper von 139°.

Dieser ist in kaltem Alkohol und Äther sehr leicht löslich.

Der nicht im Toluolbad getrocknete Körper vom S.-P. 158° gab folgende Analysenresultate:

0,1156 g Substanz gaben, mit CuO verbrannt, bei 25° und 737 mm Barometerstand 19 ccm Stickstoff.

0,1921 g Substanz gaben 0,1506 g Baryumsulfat.

$C_{17}H_{16}N_4S$:

Ber.: 18,18% N, 10,39% S.

Gef.: 17,76% N, 10,72% S.

Der bei 158° schmelzende Körper wurde in der üblichen Weise mit Phosgen behandelt. Es trat keine Reaktion ein, die auf eine alkalilösliche Verbindung schliessen liess.

Ebenso gab der Körper vom S.-P. 139° kein alkalilösliches Produkt mit Phosgen.

Labiles Diphenylthiosemicarbazid und Phosgen.

Von dem labilen Thiosemicarbazid wurden 5 g im trockenen, kalten Benzol suspendiert, in Eis gekühlt und in 12 g, etwas mehr als der berechneten Menge, Phosgen in Toluol, ebenfalls in Eis gekühlt, gegeben. Es entstand ein grauer, flockiger Nieder-

schlag, der getrocknet und fein zerrieben mit sehr verdünnter Natronlauge (50 : 1) tüchtig durchgeschüttelt wurde. Vom Ungelösten filtrierte man ab. Dabei blieb eine ziemlich grosse Menge ungelöst. Das Filtrat wurde unter Eiskühlung mit HCl angesäuert, wobei ein flockiger Niederschlag entstand, der abfiltriert und getrocknet ein graues Aussehen hatte. (Bei über Na getrocknetem Benzol war die Ausbeute besser.) Der Körper sinterte bei 138—139° zusammen und schmolz bei 225°.

Die Ausbeute an labilen Diphenylthiolendoxytriazol war sehr gut, wenn man nach Zugabe des Diphenylthiosemicarbazids auf Phosgen, diese Suspension 20—24 Stunden am kühlen Ort stehen liess und dann mit verdünnter NaOH im Schütteltrichter aufnahm. Aus 6 g Diphenylthiosemicarbazid bekam man so 3,5 g Diphenylthiolendoxytriazol.

Diese Verbindung wurde im kalten, absoluten Alkohol zu lösen versucht und die Lösung vom Rückstand abfiltriert. Diese wurden mit Gasolin versetzt und dann in Eiswasser gesetzt, wo das Auskrystallisieren erfolgte. Es zeigten sich weisse, glänzende Nädelchen. Sie sinterten bei 140—141° merklich zusammen und schmolzen bei 225°.

0,141 g Substanz gaben, mit CuO verbrannt, bei 24° und 741 mm Barometerstand 20,2 ccm Stickstoff.

$C_{14}H_{11}ON_3S$:

Ber.: 15,60% N Gef.: 15,65% N.

Die Krystalle sind in Alkohol in der Wärme; in Chloroform und Eisessig schon in der Kälte leicht löslich, in Äther und Benzol unlöslich.

Drei Versuche in konz. H_2SO_4 ergaben folgende Resultate:

1. Wurde ein Schmelzpunktröhrchen mit der labilen Substanz in die H_2SO_4 bei 141° eingetaucht, so schmolz sie nicht zum Öl, sondern sinterte zusammen und haftete seitlich an der Wand fest.

2. Wurde der Körper bei 150° eingetaucht, so zeigte er denselben Vorgang wie bei 1 nur etwas deutlicher.

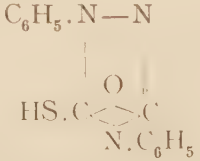
3. Bei 165° ergab sich ein ähnliches Resultat; doch verlief die Umlagerung ungeheuer schnell.

Aus der Mutterlauge krystallisierten in der Kälte ausserdem auch einige Kryställchen in rhomboëdrischer Form, die bei 140° schmolzen — hier war ein Schmelzen schon besser wahrnehmbar — gleich erstarrten und nun den S.-P. 225° zeigten.

Das hochschmelzende Produkt in das niedrigschmelzende zurückzuverwandeln, misslang. Es wurde mit verdünnter Natronlauge ungefähr eine halbe Stunde auf dem Wasserbad erwärmt, abgekühlt und unter Eiskühlung mit Salzsäure gefällt. Ein weisser, flockiger Niederschlag zeigte den S.-P. 223°.[1]) Bei 140° wurde keine Veränderung wahrgenommen.

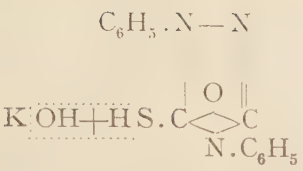
Verhalten vom niedrigschmelzenden Diphenylthiourazol gegen Jod.

Das niedrigschmelzende Diphenylthiourazol, das vermutlich die Konstitution:

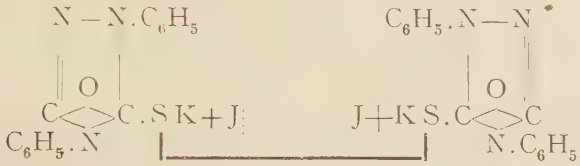


hat, löst sich in Kalilauge durch Ersatz des Wasserstoffatoms der SH-Gruppe durch K zu:

1) B. 25, 3098.



Mit Jod versetzt bildet sich nun unter Austritt von 2 Molekülen JK ein Disulfid durch Zusammentreten von 2 Molekülen obigen Diphenylthiourazols:



Denn war die dem Körper zugedachte Konstitutionsformel nicht richtig d. h. bildete sich kein Disulfid, so hätte bei der Einwirkung von Jod auf das freie KOH stets Jodat — JO_3K — neben Jodid — JK — entstehen sollen. Diese beiden mussten dann beim Ansäuern freies Jod abgeben nach der Gleichung:

1) $JO_3K + HCl = \mathbf{JO_3H} + KCl.$
2) $5JK + 5HCl = \mathbf{5JH} + 5KCl.$
3) $JO_3H + 5JH = \mathbf{6J} + 3H_2O.$

Bei meinen Untersuchungen im Verhalten von Jod gegenüber dem niedrigschmelzenden Produkt aus 2-4-Diphenylthiosemicarbazid und Phosgen, ging ich folgendermassen vor. 0,445 g der Substanz löste ich in der berechneten Menge $^1/_{10}$ n. Kalilauge, wobei 17,87 ccm nötig waren. Darauf liess ich nun soviel ccm Jodlösung tropfenweise unter Umschütteln fliessen, als der Kubikzentimeteranzahl der Kalilauge entsprach. Es bildete sich bei diesem Vorgang eine gelbgrüne Suspension, wovon sich aber ein Niederschlag nicht zu Boden setzte. Diese Suspension wurde mehrmals

mit Chloroform durchgeschüttelt. Dabei ging sie schliesslich als weisse Emulsion in Chloroform über und zurück blieb die klare, wässrige Lösung. Letztere wurde von Chloroform abgehoben und, nachdem durch schwaches Erwärmen das Chloroform gänzlich vertrieben war, mit Stärkelösung und Säure versetzt. Die Lösung blieb wasserklar wie zuvor und keine blaue Jodstärkereaktion trat ein. Es hatte sich bei dieser Verbindung Disulfid gebildet, das wir aber als Emulsion aus Chloroform nicht krystallinisch fassen konnten.

Verhalten des hochschmelzenden Diphenylthiourazols gegen Jod.

Der hochschmelzende Körper von Diphenylthiosemicarbazid und Phosgen wurde auf die nämliche Weise behandelt wie die niedrigschmelzende Verbindung. Auf 0,35 g Substanz kamen 14,1 ccm $^1/_{10}$ n. Kalilauge und die gleiche Anzahl ccm $^1/_{10}$ n. Jodlösung. Hiebei färbte sich die Lösung orangerot, blieb aber durchsichtig. Nach ungefähr drei Stunden verdichtete sich die Lösung zur Gallerte. Wurde diese mit Chloroform durchgeschüttelt, so ging sie zum grossen Teil in Chloroform über. Das Übrige setzte sich in Flocken ab und die klare, wässrige Lösung konnte abfiltriert werden. Als man letztere mit Stärkelösung versetzte und darauf ansäuerte, konnte man zwar keine blaue Jodstärkereaktion wahrnehmen; allein es fiel bald ein weisser, aus filzigen Nädelchen bestehender, Niederschlag aus, der nach seinem Schmelzpunkt (224°) sich als unverändertes, hochschmelzendes Diphenylthiourazol identifizieren liess. Es hatte sich also ein Teil zum Jodadditionsprodukt umgebildet, während der andere Teil unveränderter hochschmelzen-

der Körper blieb. Wenn sich keine Jodstärkereaktion zeigte, so ist dies darauf zurückzuführen, dass alles Jod von dem Körper sofort addiert wurde.

Methylierung der Natriumsalze der beiden Diphenylthiourazole.

Um einen weiteren Einblick in das Verhalten der Diphenylthiourazole tun zu können, stellte ich aus beiden Verbindungen zuerst die Natriumsalze dar. Der labile bei 145° schmelzende Körper wurde mit einigen Tropfen konz. Natronlauge übergossen und mit H_2O bis zur Lösung versetzt. Aus dieser Lösung wurde durch vorsichtigen Zusatz von Natronlauge das Natriumsalz ausgefällt. Blieb beim Umschütteln die durch NaOH hervorgerufene Trübung bestehen, so wurde sie bis zur beginnenden Krystallisation stehen gelassen und darauf mit überschüssiger NaOH versetzt um alles Salz zu gewinnen. Das Natriumsalz des niedrigschmelzenden Körpers bildet sich langsam und fällt nicht sogleich krystallisiert aus. Die bei Zusatz von NaOH entstehende Trübung besteht aus weissgelben Öltröpfchen, die erst unter Eiskühlung nach einiger Zeit oder in H_2O, über Nacht belassen, zu erstarren beginnen. Das Natriumsalz des niedrigschmelzenden Körpers bekam man in Form von haarfeinen, verfilzten Nädelchen.

Das bei 225° schmelzende Diphenylthiourazol wurde bei gewöhnlicher Temperatur auf die gleiche Weise wie oben mit NaOH behandelt. Das Natriumsalz entstand nach erfolgter Trübung sehr bald bei Zimmertemperatur. Auch hier fielen verfilzte Nadeln aus.

Ich prüfte nun beide Salze, indem ich mit verdünnter Salzsäure in der Kälte die Triazole wieder

fällte, d. h. ich löste das Salz des niedrigschmelzenden Körpers in H_2O und erhielt in Eiskühlung durch Fällen mit Säure das labile Diphenylthiourazol, das bei 140° sich umlagerte und bei 225° schmolz.

Ebenso verfuhr ich mit dem Salz der hochschmelzenden Verbindung und erhielt trotz der Kühlung nur das hochschmelzende Diphenylthiourazol vom S.-P. 225°. Damit hatte ich den Beweis, dass zwei verschiedene Natriumsalze vor mir lagen.

Auf das Natriumsalz der labilen Verbindung in methylalkoholischer Lösung wurde nun Jodmethyl gebracht, das aber nicht mit dem Salz reagierte. Auch auf dem Wasserbad am Rückflusskühler fand keine Veränderung statt. Erst im Einschlussrohr 2 Stunden auf 100° erhitzt wirkte Jodmethyl auf den Körper ein. Beim Öffnen des Rohrs machte sich der Geruch nach Merkaptan bemerkbar, ein Zeichen, dass die Methylgruppe am Schwefel in Reaktion getreten sein muss. Nach dem Abdampfen eines Teils des Methylalkohols fiel mit H_2O eine gelbe mit Öl vermengte Masse aus, die nach zweimaligen Umkrystallisieren aus Äthylalkohol weisse, seidenglänzende Nädelchen vom S.-P. 137° ergab.

Gleichzeitig wurde auch das hochschmelzende Natriumsalz mit Jodmethyl in derselben Weise behandelt. Hier war im Gegensatz zum niedrigschmelzenden Produkt kein Gasdruck beim Öffnen zu bemerken. Auch der Geruch nach Merkaptan wurde nicht wahrgenommen, sondern ein spargelähnlicher Geruch trat auf. Aus Methylalkohol resultierten sofort weisse Nädelchen, die nach abermaligem Umkrystallisieren aus Äthylalkohol seidenglänzende Nädelchen vom S.-P. 137° lieferten. Beide Körper waren

also identisch. In verdünntem Alkali lösten sich beide nicht auf. Der Schwefel muss bei der Reaktion mit abgespalten worden sein, was ich durch die Analyse feststellen konnte. Der Körper entpuppte sich dabei als Methoxydiphenyltriazolon [1]), das schon früher vom S.-P. 134° gefunden wurde.

0,1203 g Substanz gäben, mit CuO verbrannt, bei 20° und 741 mm Barometerstand 17,2 ccm Stickstoff.

$C_{15}H_{13}O_2N_3$:

Ber.: 15,73 % N. Gef.: 15,94 % N.

Benzoylierung der beiden Diphenylthiourazole.

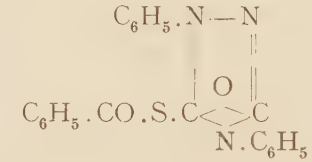
Um die Benzoylderivate der beiden Diphenylthiourazole zu bekommen, lösten wir die beiden Körper in überschüssiger Natronlauge und versetzten dann mit Benzoylchlorid im Überschuss. Nach kräftigem Durchschütteln und der notwendigen Kühlung des labilen Produktes entstand eine halbfeste Masse, die, in Alkohol gelöst, eine geringe Menge gelber Krystalle vom S.-P. 136° abschied. Diese schienen das Benzoylprodukt des niedrigschmelzenden Diphenylthiourazols zu sein.

Das stabile Diphenylthiourazol gab mit Benzoylchlorid in alkalischer Lösung keine Fällung. Erst beim Ansäuern trat ein Niederschlag ein. Dabei wurde aber ein grosser Teil des Benzoylchlorids an der Reaktion verhindert, indem es sich zu Benzoësäure verwandelte.

Nun stellte ich, um Alkali zu vermeiden, Versuche in Pyridinlösung in analoger Weise an. Nachdem die labile Verbindung mit H_2O versetzt und im überschüssigen Pyridin gelöst war, wurde auf eine gewogene Menge Diphenylthiourazol Überschuss an

1) B. 34, 2331.

Benzoylchlorid gegeben. Es erfolgte nach einigem Durchschütteln die Abscheidung von gelben Flocken. Diese wurden trocken in Benzol gelöst und mit Gasolin versetzt. Es fielen im Eiswasser gelbe Nadeln aus, die nochmals aus Benzol und Petroläther umkrystallisiert in hellgelben glänzenden Nadeln erhalten wurden und bei 146° schmolzen. Der Körper blieb in Alkalien unlöslich und konnte deshalb nicht rückwärts verseift werden. Die Ausbeute aus dem quantitativ erhaltenen Rohprodukt war wegen des öfteren Umkrystallisierens gering.



Die Verbindung ist im warmen Benzol und in Äther leicht löslich, in Chloroform in der Kälte, in Eisessig in der Wärme sehr leicht, in Alkohol löslich, in Gasolin ganz unlöslich.

0,1381 g Substanz gaben, mit CuO verbrannt, bei 25° und 740 mm Barometerstand 14,1 ccm Stickstoff.

$C_{21}H_{15}O_2N_3S$:

Ber.: 11,25% N. Gef.: 11,08% N.

Die Pyridinlösung des stabilen Diphenyltriazols gab bei der Benzoylierung ein dunkelgrünes Öl, das im Eiswasser nach einiger Zeit zur flockigen Masse erstarrte. Es wurde diese, in Benzol gelöst, mit Gasolin herausgedrückt. Die in weissen Warzen krystallisierende, noch nicht reine, Verbindung wurde nochmals in Benzol gelöst und mit Petroläther vorsichtig versetzt. Die weissen Flocken, die ausfielen aus feinen filzigen Nädelchen bestanden, schmolzen bei 176°.

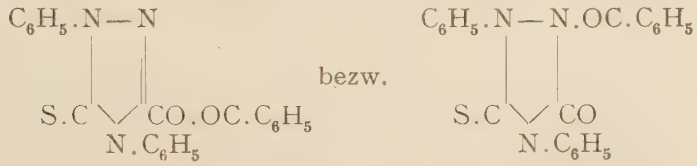
0,1474 g Substanz gaben, mit CuO verbrannt, bei 24° und 737 mm Barometerstand 16,1 ccm Stickstoff.

$C_{21}H_{15}O_2N_3S$:

Ber.: 11,25 % N. Gef.: 11,85 % N.

Wird dieser Körper mit Alkali, worin er sich warm löst, verseift und die alkalische Lösung in der Kälte mit Säure versetzt, so fällt die hochschmelzende — 225° — Urazolverbindung aus. Daraus ist ersichtlich, dass die stabile Form des Diphenylthiourazols mit Benzoylchlorid in Reaktion trat.

Da uns das hochschmelzende Benzoylderivat wegen des nicht glatten Schmelzpunktes unrein erschien, verrieben wir es in Natriumbicarbonatlösung, wobei sich ein ziemlicher Teil löste. Der ungelöst gebliebene Körper schmolz, nachdem man ihn nochmals aus Benzol-Gasoline umkrystallierte, bei 177—177,5°:



Methylierungsversuche mit Dimethylsulfat.

a) Die beiden Natriumsalze des hoch- und niedrigschmelzenden Diphenylthiourazols, deren Darstellungsweise wir schon früher beschrieben haben, wurden gut getrocknet und gepulvert mit Dimethylsulfat im Überschuss übergossen. Das niedrigschmelzende Salz zeigte bald durch Erwärmen seine Einwirkung an. Das hochmelzende Salz ballte sich zuerst zusammen und trat nach Zugabe von einigen weiteren Tropfen Dimethylsulfat in heftige Reaktion, die sich durch Aufschäumen und starkes Erhitzen kundgab. Beide

Verbindungen entwickelten dabei intensiven Geruch nach Mercaptan. Sie wurden mit H_2O und einigen Tropfen Ammoniak versetzt und nach kräftigen Durchschütteln in Äther aufgenommen.

Von der Lösung des hochschmelzenden Produktes blieb nach Verdunsten des Äthers ein gelbes Öl zurück, das bald zum grossen Teil krystallinisch erstarrt war. Wurde dieses in heissem Benzol bis auf einige Krystalle gelöst, abgekühlt und mit Ligroïn bis zur Trübung versetzt, so schieden sich allmählich Krystalle ab, die durch die Mutterlauge etwas gelblich gefärbt waren. Sie bestanden aus zugespitzten, in Drusenform vereinigten, Nadeln, und schmolzen, nachdem sie schon bei 125° zusammensinterten, bei 133—133,5° zum klaren Öl. Die Ausbeute war gering; ich konnte deshalb keine Analyse machen und weitere Reaktionen anstellen.

b) 3 g Salz der hochschmelzenden Verbindung wurden mit überschüssigem Dimethylfulfat übergossen, wobei diesmal die heftige Reaktion durch Abkühlen gemässigt wurde. Nachdem in der üblichen Weise das in ammoniakalischer Flüssigkeit sich abscheidende ölige Produkt in Äther aufgenommen wurde, blieb in der wässerigen Lösung eine feste Masse zurück, die getrocknet und in heissem Benzol gelöst, daraus in glänzenden Kryställchen ausfiel. Sie sind prismatische Blättchen und schmelzen bei 196°; erweichen aber vorher schon etwas bei 181°. Sie lösen sich in kochendem Alkali und geben den Merkaptangeruch. Wird diese heisse Lösung mit Säure versetzt, so färbt sie bei weiterem Erhitzen Bleipapier citronengelb; ein deutlicher Beweis der Mercaptanabspaltung. Wir haben also hier den Methylthioäther vor uns, für den Marckwald den S.-P. 184° gefunden hat.

Der ätherische Auszug gab beim Verdunsten ein Hanfwerk feiner, weisser Nädelchen, die in Benzol schon in der Kälte leicht löslich sind, in Alkohol erst in der Wärme, und daraus als weissglänzende Nädelchen krystallisieren. Sie schmelzen bei 132—133°. Sie sind nicht schwefelhaltig; denn eine Analyse davon stimmt nicht auf diesen Körper. Auch hatten sie mit Alkali keine Merkaptanabspaltung gegeben und, mit Säure versetzt, Bleipapier nicht gefärbt. Der Schwefel wurde herausgeworfen und an seine Stelle trat Sauerstoff.

0,1221 g Substanz gaben, mit CuO verbrannt, bei 15° und 740 mm Barometerstand 17 ccm Stickstoff.

$C_{15}H_{13}O_2N_3$:

Ber.: 15,73 % N. Gef.: 15,87 % N.

Diesen Körper hatte M. Busch und Heinrichs[1]) schon früher mit S.-P. 134° erhalten und Methoxydiphenyltriazolon genannt.

Methylierung der Silbersalze der Diphenylthiourazole.

a) Werden das niedrig- und das hochschmelzende Diphenylthiourazol in verdünntem Ammoniak gelöst, bis die Flüssigkeit fast kaum alkalisch reagiert, so fällt bei vorsichtigem Zusatz von Silbernitrat eine weisse, schwammige Masse nieder. Hat diese sich abgesetzt, so prüft man, ob die durchsichtige, überstehende Flüssigkeit bei weiterem Zusatz von Silbernitrat noch eine Trübung gibt. Das Silbersalz wird mit Jodmethyl, in berechneter Menge versetzt. Die Einwirkung geht in der Kälte langsam vor sich und

1) Ber. 34, 2331.

wird nach Zusatz von Äther und Alkohol in der Wärme beschleunigt.

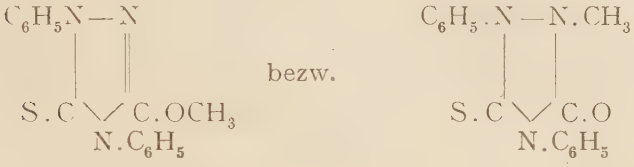
Aus der ätherisch-alkoholischen Lösung der niedrigschmelzenden Verbindung blieb ein gelbes Öl zurück, das nicht krystallisierte.

Aus der alkoholischen Lösung der hochschmelzenden Verbindung fielen nach Zusatz von H_2O nach mehreren Tagen gelbbraune Wärzchen aus, bestehend aus spitzen Nädelchen. Sie schmelzen bei 131—133°. Wurde dieser Körper nochmals aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, so resultierten büschelartig verästete Krystalle von hellorangegelber Farbe. Diese schmolzen bei 135° zum klaren Öl. Sie enthalten noch den Schwefel im Molekül. Sie tragen an demselben aber nicht die Methylgruppe; denn beim Verseifen mit Alkali und darauffolgenden Ansäuern entwickelte sich kein Merkaptan. Infolgedessen wurde Bleipapier auch nicht gelb gefärbt; dagegen trat Braunfärbung ein und es wurde damit ein weiterer Beweis für die Anwesenheit von Schwefel geliefert. Bei der Zersetzung machte sich der Geruch nach Phenylsenföl bemerkbar.

b) Die Silbersalze der beiden Verbindungen wurden in Alkohol suspendiert und mit Jodmethyl etwas im Überschuss versetzt. Daraus schied sich über Nacht gelbes Jodsilber ab, ein Zeichen, dass Einwirkung von Jodmethyl stattgefunden hatte. Auffälligerweise entwickelten beide Suspensionen Merkaptan, welches Bleipapier zitronengelb färbte.

Wurde die alkoholische Lösung der hochschmelzenden Verbindung vom Niederschlag abfiltriert, so fiel nach dem Verdunsten von einem grösseren Teil Alkohol ein etwas bräunlich gefärbter Niederschlag

aus, der aus verdünntem Alkohol sich umkrystallisieren liess und aus zu Wärzchen vereinigten Nädelchen bestand, vom S.-P. 133—134°. Diese gaben beim Verseifen mit Natronlauge und darauffolgendem Ansäuern keine Merkaptanbildung. Es wurde Bleipapier nicht zitronengelb, sondern vielmehr braun gefärbt, was auf Zersetzung hinwies. Der Geruch nach Phenylsenföl machte sich wie früher bemerkbar. Da die Ausbeuten nicht sehr gross sind, wurde im Verein mit dem früher erhaltenen, gleichartigen Körper eine Analyse gemacht, die auf die Verbindung als Methyläther des Diphenylthiourazols stimmte:



0,1401 g Substanz gaben, mit CuO verbrannt, bei 17° und 739 mm Barometerstand 18,6 ccm Stickstoff.

$C_{15}H_{13}ON_3S$:

Ber.: 14,84 % N. Gef.: 14,97 % N.

Der Körper ist in Chloroform und Eisessig kalt schon sehr leicht, in warmen Alkohol leicht, in Äther schwer löslich, in Gasolin und Wasser unlöslich.

Da die geringe Ausbeute dieses Körpers auffallen musste, versetzten wir dessen alkoholische Mutterlauge mit Wasser. Nach einiger Zeit fiel ein hellgelber Niederschlag aus, der, aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, in weissen Nädelchen zum Vorschein kam. Diese erweichen bei 180° zum Kern und schmelzen bei 194° zum Öl, Sie geben bei der Verseifung mit Alkali und Ansäuern Merkaptan ab. Es bildet

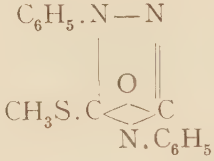
sich also nebenher der Methyläther, der CH_3 an Schwefel gebunden enthält; daher auch die Merkaptanentwicklung bei der Einwirkung von JCH_3. Dieses Produkt löst sich in heissem Benzol und es krystallisiert daraus ein Körper, der bei 196° schmilzt und bei 180° oben etwas Feuchtigkeit abgibt. Eine Analyse davon stimmte auf das vermutete Diphenylthiolendoxytriazol.

0,123 g Substanz gaben, mit CuO verbrannt, bei 15° und 739 mm Barometerstand 16,2 ccm Stickstoff.

$C_{15}H_{13}ON_3S$:

Ber.: 14,84 % N. Gef.: 14,99 % N.

Aus Alkohol krystallisiert der Körper nach 2 Tagen in glasglänzenden Blättchen. Dies wäre also der Methylthioäther, den Marckwald[1]) und M. Busch[2]) mit dem S.-P. 184° erhielt:



196°

Die Verbindung ist in Alkohol in der Wärme, in Chloroform und Eisessig schon in der Kälte sehr leicht löslich, in Benzol ziemlich leicht, in Wasser, warm, leicht löslich, in Äther und Gasolin unlöslich.

Phenylhydrazin und Methylisoformanilid.

Wurden Phenylhydrazin und Methylisoformanilid[3]) in berechneten Mengen in Alkohol sowohl wie in Äter bei gewöhnlicher Temperatur auf einander ein-

1) B. 25, 3111. — 2) B. 34, 320. — 3) B. 23, Referate 659.

wirken lassen, so bildeten sich aus Äther nach dem Verdunsten Blättchen, die rot gefärbt und stark verunreinigt waren. Wurden diese, nachdem sie gepulvert waren, mit Äther gewaschen, so schmolzen sie unter vorangehenden Erweichen bei 114—115°.

Aus Alkohol fielen nach längerer Zeit gelbgefärbte, auch verunreinigte Platten aus, die die Form von ungleichmässigen Sechsecken besassen. Auch sie schmolzen unter denselben Erscheinungen wie oben. Man krystallisierte dieselben aus Alkohol unter Zugabe von Wasser zweimal um und erhielt weisse Blättchen von Sechseckform, die von 97° zu erweichen anfingen und sich dabei rot färbten, bei 116—116,5° darauf unter Aufschäumen schmolzen. Das sich bildende rote Öl floss wieder zurück.

Man löste diese in Äther und versetzte sie mit alkoholischer Salzsäure, worauf weise Nädelchen ausfielen vom S.-P. 191—191,5°.

In Alkohol gelöst und mit konzentrierter Salzsäure übergossen färbte sich die Lösung rosarot. Nach einiger Zeit fielen weisse Wärzchen aus, die aus stabförmigen Nädelchen zusammengesetzt waren auch vom S.-P. 191—192°. Auf die gleiche Art dargestellt wurde das salzsaure Salz früher mit S.-P. 187°[1]) erhalten.

Der reine, aus Alkohol umkrystallisierte Körper — glänzende Blättchen vom S.-P. 116—116,5° — gab beim Erhitzen im Reagensrohr H_2O ab, das weiter oben sich kondensierte. Unser Körper war vollkommen trocken und stand schon 8 Tage im Exsiccator. Zwei Stickstoffanalysen stimmten nicht auf den Kör-

1) B. 36, 2481.

per, den ich erwartete. Dagegen musste man vermuten, dass er mit 1 Molekyl H_2O krystallisiere.

0,1519 g Substanz gaben, mit CuO verbrannt, bei 16° und 736 mm Barometerstand 24,7 ccm Stickstoff.

0,1577 g Substanz gaben, mit CuO verbrannt, bei 15° und 736 mm Barometerstand 25,8 ccm Stickstoff.

$C_{13}H_{13}N_3 + H_2O$:

Ber.: 18,34% N. Gef.: 18,35% N.
18,55% N.

Mit Benzaldehyd reagierte der Körper nicht sofort. Aber im Wasserbad spaltete sich unter Trübung sogleich H_2O ab, indem sich am oberen Teil des Reagensrohres der Wasserdampf kondensierte. Nach $^1/_2$ Stunde war die Reaktiou vollendet. Das gelbe Öl gab aus der alkoholischen Lösung weissgelbe Nädelchen vom S.-P. 160°. Die Analyse stimmte auf die angenommene Verbindung von Phenylhydrazonisoformanilid und Benzaldehyd. Mit verdünter H_2SO_4 verseift trat der charakteristische Geruch nach Benzaldehyd auf. Da sich der Körper aber an der Luft rosa färbte und die Möglichkeit, unter Abspaltung des Formanilidrestes Benzylidenphenylhydrazon zu bilden, gegeben war, so vermutete ich diesen schon bekannten Körper vor mir zu haben, dessen Stickstoffgehalt prozentuell fast derselbe ist. Auch der Schmelzpunkt von Benzylidenphenylhydrazon — 160° meinem Thermometer nach — bestätigte die Richtigkeit meiner Annahme.

0,129 g Substanz gaben, mit CuO verbrannt, bei 15° und 738 mm Barometerstand 15,9 ccm Stickstoff.

$C_{13}H_{12}N_2$:

Ber.: 14,28% N. Gef.: 14,01% N.

Der anfangs aus Alkohol erhaltene Köper, der nicht ganz rein war — die Blättchen hatten eine rotbraune Farbe — hielt sich nicht. Er verharzte nach ungefähr acht Tagen im Exsiccator über H_2SO_4 und Kali. Nach etwa vier Wochen trat auch bei der reinen Verbindung unter Braunfärbung Verharzung ein.

Da der erste Körper aus Alkohol vermutlich mit H_2O krystallisierte, wurden diesmal gleiche Gewichtsmengen in wasserfreiem Benzol vereinigt. Es schieden sich über Nacht zu Büschel vereinigte Blättchen ab, die die Form von länglichen, oben zugespitzten Prismen hatten und wasserklar waren. Da sie sich in der Mutterlauge etwas rotgefärbt hatten, wurden sie mit Benzol gewaschen und so fast rein erhalten. Sie fingen bei 95° an zu erweichen und schmolzen bei 116 bis $116\frac{1}{2}$° unter Aufbrausen zum roten Öl, das sich am Ende des Röhrchens wieder sammelte. Sie konnten nicht so rein erhalten werden wie aus Alkohol, deshalb erhielten wir weniger Stickstoff als bei den vorhergehenden Analysen.

0,1497 g Substanz gaben, mit CuO verbrannt, bei 14° und 737 mm Barometerstand 23,2 ccm Stickstoff.

$C_{13}H_{15}ON_3$:

Ber.: 18,34% N. Gef.: 17,70% N.

In der vorliegenden Tabelle sind die α- und β-Verbindungen der von mir untersuchten Thiosemicarbazide und die aus den α-Verbindungen mit Phosgen entstehenden hoch- und niedrigschmelzenden Dialkylthiourazole zusammengestellt. Die in den leeren Rubriken fehlenden Thiourazole sind von mir nicht näher untersucht worden.

Tabelle.

	Hydrazin	Senföl	α-Verb.	β-Verb.	niedrigschm. $R.N-N$ / $HS.C\!=\!O$ / $N.R$	hochschm. $R.N-N$ / $S.C\!-\!OH$ / $N.R$
1.	Phenyl-	Phenyl-	139°	176—177°	140—141°	225°
2.	m-Tolyl-	Phenyl-	135°	158°	125°	259°
3.	m-Tolyl-	o-Tolyl-	120—121°	148°		
4.	m-Tolyl-	p-Tolyl-	130—131°	148—148½°		
5.	m-Tolyl-	Methyl-	119—120°	163°		
6.	m-Bromphenyl-	Phenyl-	130—131°	160°	118—119°	257°
7.	m-Bromphenyl-	Methyl-	—	181°	—	—
8.	m-Chlorphenyl-	Phenyl-	117°	155°	108—110°	259—260°
9.	m-Chlorphenyl-	Methyl-	105°	178°		
10.	β-Naphtyl-	Phenyl-	185°	201—202°	133—134°	295°
11.	β-Naphtyl-	Methyl-	172°	212°		
12.	m-Nitrophenyl-	Phenyl-	133°	164°		
13.	o-Anisidin-	Phenyl-	140—141°	153°		
14.	o-Anisidin-	Methyl-	—	153—153½°	—	—
15.	o-Tolyl-	Phenyl-	124°	148°		
16.	α-Naphtyl-	Phenyl-	138°	220°		
17.	p-Tolyl-	Phenyl-	128—129°	178—178½°	144°	239—240°
18.	p-Bromphenyl-	Phenyl-	160°	194—194½°	169—170°	255°
19.	Phenyl-	β-Naphtyl-	158—159°	198°		
20.	Phenyl-	α-Naphtyl-	—	199°	—	—
21.	γ-Chinaldin-	Phenyl	—	158° (+H_2O)	—	—
				139°		

Vorliegende Arbeit wurde im Universitäts-Laboratorium des Herrn Professor Dr. Otto Fischer zu Erlangen auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. Max Busch ausgeführt.

Ich erfülle hiermit die angenehme Pflicht, meinen hochverehrten Lehrern, besonders aber Herrn Professor Dr. Max Busch für die überaus liebenswürdige Unterstützung bei der Ausführung dieser Arbeit an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Lebenslauf.

Der Verfasser vorstehender Arbeit, evangelischer Konfession, wurde am 27. Februar 1879 als der Sohn des verstorbenen Bierbrauereibesitzers Peter Reinhardt und dessen Ehefrau Margarete Reinhardt, geb. Reinhardt, zu Baiersdorf (Mittelfranken) geboren. Zu Erlangen besuchte er das humanistische Gymnasium. Nachdem er dasselbe mit Jahresabschluss in der Unterprima verlassen hatte, genügte er vom 1. Oktober 1898 bis 1. Oktober 1899 als Einjährig-Freiwilliger seiner Militärpflicht bei dem k. b. 19. Infanterie-Regiment »König Viktor Emanuel III. von Italien«, und besuchte dann die Universität Erlangen, um sich dem Studium der Chemie zu widmen. Nach bestandenem Verbandsexamen im Laboratorium des Herrn Professor Dr. O. Fischer, Erlangen im Jahre 1904 setzte er dort seine Studien fort, wobei ihm behufs Erlangung der Doktorwürde vorliegendes Thema vom Herrn Professor Dr. Max Busch gestellt wurde. Er beschloss seine Arbeiten und Studien im Oktober 1905.